

TREBALL FI DE GRAU

Grau en Enginyeria Química

**PREPARACIÓ DE FILMS DE POLÍMER CONDUCTOR AMB
SUPERFÍCIE ESPECÍFICA INTERNA AMPLIADA PER
MAXIMITZAR LA SEVA RESPOSTA ELÈCTRICA**



Memòria i Annexos

Autor:	Carola Merino Sánchez
Director:	Núria Borràs Cristòfol
Co-Director:	Francesc Estrany Coda
Convocatòria:	Octubre 2017



Resum

La finalitat d'aquest projecte és la generació, a través de l'electrodeposició per cronoamperometria (CA), de films d'un polímer conductor, PEDOT (poli-(3,4-etilendioxitiofé)), combinada amb la dispersió interna de microcristalls iònics de sals solubles en aigua que queden encapsulats dins de la matriu polimèrica. La dissolució de les sals implicarà disposar d'una dispersió de nanobuits que confirmarien la dispersió interna de la superfície específica del film.

L'objectiu és disposar d'una resposta elèctrica més intensa, que es caracteritza per tècniques electroquímiques convencionals, ciclovoltamperometria (CV) i cronopotenciometria (CP); a més a més, també es realitza una caracterització morfològica a través de tècniques de microscòpia, microscòpia òptica (MO), microscòpia per forces atòmiques (AFM) i microscòpia electrònica de rastreig (SEM) per tal de corroborar l'encapsulació de la sal.

Comprovar la solubilitat de les sals per tal que només siguin solubles en aigua i no en acetonitril, així com estudiar amb diferents condicions de treball l'electroactivitat, l'estabilitat i la resistència elèctrica del sistema de tricapa.

Per tant, en aquest projecte, es pretén determinar quina és la sal inorgànica soluble en aigua que es pot encapsular a l'interior del polímer i que permet maximitzar la resposta elèctrica d'aquest.

Resumen

La finalidad de este proyecto es la generación, a través de la electrodeposición por cronoamperometría (CA), de films de un polímero conductor, PEDOT (poli-(3,4-etilendioxitiofeno)), combinado con la dispersión interna de microcristales iónicos de sales solubles en agua que quedan encapsulados dentro de la matriz polimérica. La disolución de las sales implicará disponer de una dispersión de nanovacíos que confirmarían la dispersión interna de la superficie específica del film.

El objetivo es disponer de una respuesta eléctrica más intensa, que se caracteriza por técnicas electroquímicas convencionales, ciclovoltamperometría (CV) y cronopotenciometría (CP); además, también se realiza una caracterización morfológica a través de técnicas de microscopía, microscopía óptica (MO), microscopía por fuerzas atómicas (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM) para corroborar la encapsulación de la sal.

Comprobar la solubilidad de las sales para que solo sean solubles en agua y no en acetonitrilo, así como estudiar con diferentes condiciones de trabajo, la electroactividad, la estabilidad y la resistencia eléctrica del sistema de tricapa.

Por tanto, en este proyecto, se pretende determinar cuál es la sal inorgánica soluble en agua que se puede encapsular en el interior del polímero y que permite maximizar la respuesta eléctrica del mismo.

Abstract

The main objective of this project is the generation, through electrodeposition by chronoamperometry (CA), conductive polymer films, PEDOT (poly-(3,4-ethylenedioxythiophene)), combined with an internal dispersion of ionic microcrystals of water soluble salts that remain encapsulated within the polymeric matrix. The dissolution of the salts will involve a dispersion of nanoholds that would confirm the internal dispersion of the specific surface of the film.

Our purpose is to obtain a more intense electrical response, which is tested by using conventional electrochemical techniques, cyclic voltammetry (CV) and chronopotentiometry (CP). In addition, a morphological characterization is also performed through microscopy techniques, optical microscope (MO), atomic force microscope (AFM), and scanning electronic microscope (SEM) in order to corroborate the salt's encapsulation.

The solubility of the salts is verified so that the salts are only soluble in water and not in acetonitrile. Moreover, the electroactivity, the stability and the electrical responses of the tri-cap system are studied and tested under different working conditions.

In conclusion, in this project, it is intended to determine which is the water soluble inorganic salt that can be encapsulated inside the polymer and maximize the electrical response of the polymer.



Agraïments

Agrair a l'Escola d'Enginyeria de Barcelona Est (EEBE) per fer possible la realització d'aquest projecte així com proporcionar-me els aparells, el reactius, l'instrumental i tots les recursos necessaris per dur-lo a terme.

Especialment vull donar gràcies a la meva tutora, Núria Borràs, per guiar-me i donar-me suport en tot moment. També vull donar les gràcies al professor Francesc Estrany per tots els consells i suggeriments donats al llarg del treball, així com, a la professora Margarita Sánchez per l'ajuda tècnica rebuda. A més a més, fer especial esment a la Mari Cruz Saborio i la Brenda Molina per tota l'ajuda proporcionada al llarg d'aquests mesos.

Finalment, donar les gràcies als meus amics i familiars per haver confiat en mi, especialment als meus pares Adela Sánchez i Carlos Merino i a la meva germana Berta Merino per tot el suport donat al llarg dels mesos en el moments difícils.



Glossari

EDOT → 3,4-etilendioxitiofé.

PEDOT → poli-3,4-etilendioxitiofé.

CA → Cronoamperometria (*Chronoamperometry*).

CV → Ciclovoltamperometria (*Cyclicvoltammetry*).

CP → Cronopotenciometria (*Chronopotenciometry*).

MO → Microscopi òptic (*Optical Microscope*).

SEM → Microscopi electrònic de rastreig (*Scanning Electron Microscope*).

AFM → Microscopi per forces atòmiques (*Atomic Force Microscope*).

WE → Elèctrode de treball (*Working electrode*).

CE → Contra-elèctrode (*Control electrode*).

RE → Elèctrode de referència (*Reference electrode*).

E₀, E₁, E₂ → Potencials.

A → Amper.

C → Coulomb.

°C → Graus centígrads.

m → Metres.

cm → Centímetres.

μm → Micròmetres

Ω → Ohm.

s → Segons.

V → Volts.





Índex

RESUM	III
RESUMEN	IV
ABSTRACT	V
AGRAÏMENTS	VII
GLOSSARI	IX
1. INTRODUCCIÓ	15
1.1. Objectius del treball	15
1.2. Abast del treball	15
2. ANTECEDENTS	17
3. FONAMENT TEÒRIC	19
3.1. Polímers	19
3.1.1. La química dels polímers	19
3.1.2. Estructura dels polímers	20
3.1.3. Classificació general	22
3.2. Polimerització i electropolimerització	22
3.3. Poli-(3,4-etiledioxitiofé) (PEDOT)	23
4. CONDUCTIVITAT ELÈCTRICA DELS POLÍMERS	25
4.1. Teoria de bandes	25
4.2. Dopatge	27
5. TÈCNiques DE CARACTERITZACIÓ	29
5.1. Cronoamperometria	29
5.2. Ciclovoltamperometria	32
5.2.1. Ciclovoltamperometria de control	33
5.3. Cronopotenciometria	34
5.4. Microscòpia òptica	35
5.5. Microscòpia per forces atòmiques (AFM)	36
5.6. Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)	38
6. INSTRUMENTACIÓ DE LABORATORI	39

6.1.	Reactius.....	39
6.1.1.	EDOT (3,4-etilendioxitiofé)	39
6.1.2.	Acetonitril.....	40
6.1.3.	Perclorat de liti	42
6.1.4.	Bromur de potassi.....	43
6.1.5.	Clorur de potassi	44
6.1.6.	Nitrat de potassi.....	45
6.1.7.	Bromur de sodi.....	46
6.1.8.	Nitrat de sodi.....	47
6.1.9.	Clorur de sodi	48
6.1.10.	Aigua desionitzada	49
6.1.11.	Etanol	50
6.1.12.	Acetona	51
6.1.13.	Nitrogen	52
6.2.	Instrumental bàsic de laboratori	53
6.3.	Instrumental específic	57
6.3.1.	Cel·la electrolítica.....	57
6.3.2.	Elèctrode de treball (WE).....	58
6.3.3.	Contra-elèctrode (CE)	59
6.3.4.	Elèctrode de referència (RE)	59
6.4.	Aparells electrònics.....	60
6.4.1.	Balança analítica	60
6.4.2.	Potenciostat. Autolab	60
6.4.3.	Ordinador	61
6.4.4.	Microscopi òptic.....	61
6.4.5.	Microscopi per forces atòmiques	62
6.4.6.	Microscopi electrònic de rastreig	62
7.	MÈTODES EXPERIMENTAL	63
7.1.	Generació de PEDOT.....	63
7.1.1.	Procediment experimental.....	63
7.2.	Preparació de les sals.....	64
7.2.1.	Procediment experimental.....	64
7.3.	Tècniques de caracterització	65
7.3.1.	Cronoamperometria	65
7.3.2.	Ciclovoltamperometria	66
7.3.3.	Cronopotenciometria	66

8.	ANÀLISI DEL MÈTODES EXPERIMENTALS	67
8.1.	Estudi de la síntesi de monocapes.....	67
8.2.	Proves de solubilitat.....	67
8.3.	Estudi de l'electroactivitat, estabilitat elèctrica i resistència elèctrica	68
8.4.	Anàlisi morfològica.....	70
9.	ANÀLISI DE RESULTATS	71
9.1.	Estudi de la síntesi de monocapes.....	71
9.2.	Proves de solubilitat.....	72
9.3.	Estudi de l'electroactivitat, estabilitat elèctrica i resistència elèctrica	74
9.3.1.	Cronopotenciometria	74
9.3.2.	Ciclovoltamperometria.....	80
9.4.	Anàlisi morfològica.....	84
9.4.1.	Microscopi per forces atòmiques (AFM).....	84
9.4.2.	Microscopi electrònic de mostreig (SEM)	87
10.	ANÀLISI DEL IMPACTE AMBIENTAL	91
10.1.	Recuperació de reactius.....	91
10.2.	Reciclatge del polímer.....	92
	CONCLUSIONS	93
	PRESSUPOST	95
	BIBLIOGRAFIA	101
	Referències bibliogràfiques	101
	ANNEX A . MICROSCÒPIA ÒPTICA	105
A1.	Bromur de potassi.....	105
A2.	Clorur de potassi	106
A3.	Nitrat de potassi.....	106
A4.	Bromur de sodi.....	107
A5.	Nitrat de sodi.....	108
	ANNEX B . MICROGRAFIES SEM	109
B1.	PEDOT	109
B2.	PEDOT + Sal.....	110
B3.	Tricapa sense nanobuits.....	112
B4.	Tricapa amb nanobuits	113



1. Introducció

1.1. Objectius del treball

L'objectiu principal d'aquest projecte és la preparació i caracterització d'un polímer conductor amb interfase nanoporada. Per aconseguir això, s'ha de sintetitzar i analitzar les propietats del polímer format a partir d'EDOT, el monòmer. A més a més, la interfase estarà composta per una sal que s'elimina posteriorment per formar els nanobuits; es treballa amb sis sals diferents: clorur de potassi, clorur de sodi, bromur de potassi, bromur de sodi, nitrat de potassi i nitrat de sodi. Per tant, els objectius específics del treball són els següents:

- Realitzar un estudi sobre la síntesis del polímer conductor, PEDOT, a través de electrodeposició.
- Generar sistemes monocapes i tricapes.
- Veure els sistemes cristal·lins que formen diferents sals inorgàniques solubles en aigua en microscòpia òptica.
- Veure el comportament elèctric de les sals quan estan situades a l'interior d'un sistema de tricapa.
- Fer un estudi comparatiu dels compostos, per veure l'electroactivitat i l'electroestabilitat del sistema de tricapes.
- Veure la morfologia interna del polímer a través de diferents sistemes de microscòpia com poden ser el SEM i l'AFM.
- Realitzar diferents tècniques de caracterització per determinar les capacitats elèctriques del sistema tricapa.

1.2. Abast del treball

Aquest treball permet continuar amb una línia d'investigació, iniciada en anteriors projectes, on es pretén donar a conèixer diferents materials que es puguin aplicar dins del camp de l'electrònica gràcies a les seves propietats elèctriques, de forma que els productes finals puguin disposar d'unes condicions millors amb materials d'alta qualitat i més sostenibles.

A més a més, aquest projecte obre altres línies d'investigació com pot ser per exemple, la recerca d'un polímer amb característiques similars als PEDOT però amb una morfologia interna diferent, que no sigui tant rugosa.

2. Antecedents

Els polímers han existit a la natura des del principi dels temps; l'ésser humà ha explotat els polímers naturals per fabricar roba, objectes de decoració, armes, eines... Tot i així, la indústria dels polímers està considerada que s'inicia al segle XIX amb el descobriment de certes modificacions d'alguns polímers naturals.

Un clar exemple d'aquestes modificacions és el cautxú; l'any 1820, Thomas Hancock va descobrir que quan es tractava amb força el cautxú natural, aquest, es tornava més fluid, facilitant la seva barreja amb additius. A partir d'aquí, l'any 1839, Charles Goodyear va detectar que les propietats elàstiques del cautxú natural podien ser millorades a través de l'escalfament amb sulfurs. L'any 1851, Nelson Goodyear va patentar la vulcanització del cautxú amb grans quantitats de sulfurs per produir un material més dur.

Altres exemples de polímers d'origen natural que s'han modificat per la seva adaptació en les necessitats humanes són: la goma aràbiga, la llana, el cotó, la cel·lulosa, la fusta, el cuir...

Per altra banda, la indústria dels polímers sintètics està considerada que es va iniciar a principis del segle XX amb la primera producció de resines l'any 1910. A partir d'aquí, la indústria dels polímers es va estabilitzar, tot i així, creixia de forma reduïda ja que estava present una manca de coneixement del funcionament dels polímers.

Durant la dècada dels anys 20 pocs científics donaven suport al punt de vista de Hermann Staudinger que defensava que els polímers estaven compostos per un nombre alt de molècules que tenien llargues seqüències d'unitats simples unides a través d'enllaços covalents. No va ser fins a la dècada dels 30 on els científics es van convèncer de les hipòtesis de Staudinger i de l'estructura macromolecular dels polímers que va introduir.

A partir d'aquí, es van fer molts progressos en aquest camp i es van començar a comercialitzar polímers sintètics com el poliestirè, el poli-metilmetacrilat, el polietilè i les silicones entre altres. [1]

3. Fonament teòric

En el següent apartat, s'introdueixen les bases d'aquest projecte, els polímers, de manera que s'obtingui una visió de caire general de què són, els diferents tipus, possibles classificacions i, finalment, la introducció al monòmer emprat en la part experimental.

3.1. Polímers

Els polímers són una substància amb un alt pes molecular que està formada per unitats monomèriques més petites, anomenades monòmers; aquests monòmers, es van repetint i entrellaçant entre ells a través d'enllaços covalents per formar macromolècules, llargues cadenes moleculars. Les reaccions químiques que permeten obtenir el polímer s'anomenen reaccions de polimerització. [1]

3.1.1. La química dels polímers

Una de les característiques principals dels polímers és que el seu esquelet està format principalment per àtoms de carboni enllaçats, en la majoria de casos, per enllaços covalents. Tot i així, els polímers orgànics i el oligometàl·lics estan units per enllaços iònics i metàl·lics respectivament.

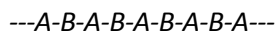
La majoria dels polímers, en especial els sintètics, es caracteritzen per presentar una estructura química relativament senzilla. Tot i així, es pot presentar la següent classificació, vesant-nos amb l'estructura química. [1]

- **Homopolímer:** és un polímer que deriva d'una sola espècie de monòmer, és a dir, totes les seves unitats monomèriques de la cadena són del mateix tipus. No existeixen restriccions en la síntesi del polímer que impedeixi la formació d'altres tipus de compostos.



On A simbolitza un conjunt d'àtoms enllaçats.

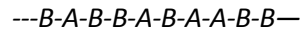
- **Copolímer:** és un polímer derivat de més d'una espècie de monòmer, és a dir, està compost per dues o més unitats monomèriques. Hi ha diversos tipus de copolímers:



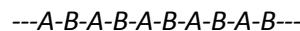
On A i B simbolitzen conjunts de diferents àtoms enllaçats.



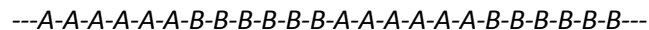
- **Copolímer estadístic:** són copolímers on la seva seqüència de distribució segueix una estadística.
- **Copolímers aleatoris:** són copolímers on la seva seqüència de distribució segueix un ordre aleatori.



- **Copolímers alternats:** són copolímers compostos únicament per dos tipus d'unitats monomèriques que es van alternant.



- **Copolímers en bloc:** són copolímers lineals on la repetició de les unitats monomèriques només es produeix en seqüències llargues.



- **Copolímers d'empelt:** són polímers ramificats, on les ramificacions corresponen a estructures amb monòmers diferents a la cadena principal que està formada per un homopolímer.
- **Cadenes bifuncionals:** unitats amb dos enllaços actius que permeten unir-se covalentment amb altres estructures monomèriques.
- **Cadenes trifuncionals:** unitats amb tres enllaços actius capaços de formar estructures tridimensionals. [1], [2]

3.1.2. Estructura dels polímers

Les característiques físiques d'un polímer depenen del pes molecular, la forma i de les diferències estructurals en les cadenes moleculars. Tenint en compte les diferents estructures podem classificar els polímers de la següent forma:

- **Polímers lineals:** són cadenes senzilles d'unitats monomèriques flexibles. Les diferents cadenes de polímers poden unir-se entre elles per forces de Van der Waals. Solen ser polímers més resistents a la deformació mecànica.

- **Polímers cíclics:** no tenen extrems finals de la cadena i mostren propietats diferents als polímers lineals.
- **Polímers ramificats:** la cadena principal està connectada lateralment amb altres cadenes secundàries. Les branques, formen part de la cadena principal, són el resultat de les reaccions locals que es duen a terme a la polimerització i no han de ser confoses amb grups laterals.
- **Polímers entrecreuats:** són cadenes lineals que s'uneixen transversalment en diferents posicions a través d'enllaços covalents. L'encreuament es realitza durant la síntesi o per reaccions químiques irreversibles. A vegades a l'encreuament s'afegeixen àtoms o molècules a les cadenes. Un dels principals exemples d'aquests tipus de polímer són els elastòmers, que es caracteritzen per la seva capacitat de recuperar la forma original després d'haver estat deformats o estirats.
- **Polímers en xarxa:** són polímers formats per cadenes lineals trifuncionals. Són molts similars als polímers entrecreuats, tot i així, tenen les seves pròpies propietats mecàniques i tèrmiques, en general, són polímers tridimensionals on una cadena està connectada a la resta per una seqüència determinada.
- **Dendrimer:** polímer amb una alta quantitat de ramificacions.
- **Polímer hiperamificat:** similar al dendrímer però amb una estructura menys definida i de massa molecular més baixa. [1], [2]

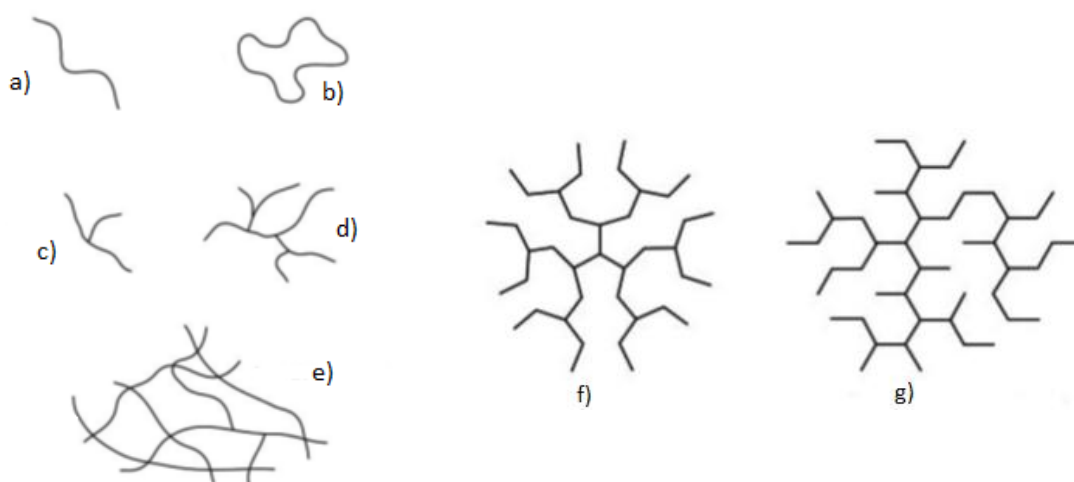


Figura 1.-Representació dels principals polímers. a) Polímer lineal. b) Polímer cíclic. c) i d) Polímer ramificat. e) Polímer en xarxa. f) Dendrimer. g) Polímer hiperamificat. [Font: Introduction to Polymers [1]]

3.1.3. Classificació general

En els punts anteriors s'han descrit dos tipus de classificació pels polímers segons la seva estructura interna, ja sigui la seva estructura química o la seva estructura física. Tot i així, en termes generals els polímers es poden classificar de la següent manera.

- **Termoplàstics:** formen part d'aquest grup principalment els plàstics, polímers lineals o ramificats que es tornen líquid amb el calor. Són fàcilment modelables i no acostumen a formar cristalls, tot i així, sí que és possible que s'obtinguin en formes semicristal·lines i amorfes.
- **Elastòmer:** acostumen a ser polímers entrecreuats que es poden estirar fàcilment per obtenir grans extensions i que tornen a la seva forma original ràpidament.
- **Termotables:** normalment són materials rígids i en forma tridimensional on la seva cadena està restringida al moviment. [1]

3.2. Polimerització i electropolimerització

La polimerització és la síntesi d'un polímer de gran pes molecular a partir de la unió del monòmer a través d'una reacció química amb diferents etapes (iniciació, propagació i terminació). Existeixen diferents tipus de reaccions de polimerització.

La primera classificació que es va descriure es basa en la fórmula molecular del polímer format.

- **Polimerització per condensació:** és la formació del polímer a través de reaccions químiques intermolecular, que normalment impliquen més d'una espècie monomèrica. El polímer format té un nombre d'àtoms menor al nombre del monòmer corresponent.
- **Polimerització per addició:** és un procés en el qual reaccionen monòmers bifuncionals que s'uneixen d'un en un, en forma de cadena, per formar una macromolècula de la mateixa forma molecular que el monòmer. [2]

Va arribar un moment on aquest tipus de classificació era insuficient perquè es va saber que alguns polímers obtinguts a través d'un dels tipus de polimerització tenia característiques de l'altre tipus i viceversa; per això, es va descriure una segona possible classificació:

- **Polimerització per etapes de creixement o polimerització per etapes:** les cadenes de polímer creixen per etapes de reacció que es duen a terme entre dues espècies moleculars.
- **Polimerització per creixement en cadena o polimerització de cadena:** la cadena de polímer creix únicament per interacció del monòmer amb l'extrem reactiu de la cadena. Aquest tipus de reacció normalment necessita un monòmer iniciador. [1]

Un cop explicat el concepte de polimerització, de forma general, és necessari entrar en el concepte d'electropolimerització.

L'electropolimerització o polimerització química consisteix en depositar electroquímicament, ja sigui per oxidació o bé, per reducció, una espècie sobre la superfície de l'elèctrode per tal de formar una pel·lícula de polímer. És un procés de polimerització ràpid en el qual es fa passar un corrent elèctric a través d'una solució que conté un dissolvent, un electròlit i un monòmer.

És necessari tenir presents alguns factors com per exemple el fet que la variació de la intensitat en el corrent electrolític ve donat per la difusió cap a l'elèctrode. A més a més, el temps d'electròlisi és una magnitud molt important ja que es tracta d'una reacció localitzada a la superfície d'un elèctrode i per tant depenent d'aquesta, la concentració de l'espècie, del volum de dissolució i l'agitació emprada, el temps pot variar molt, ja que l'electrodeposició és millorada quan la superfície és més gran, l'agitació més alta i per un augment de la temperatura que afavoreixi la difusió.

Per tal que sigui un procés selectiu, són imprescindibles les següents característiques: quan la substància a separar està en dissolució només és necessari aplicar entre l'elèctrode de treball i de control una tensió necessària per arribar a un corrent suficientment gran al corrent de difusió de la substància. Per contra, si a la dissolució existeixen diverses substàncies electrodepositables sobre el mateix elèctrode, s'imposa un control complet per tal de fer la reacció el més selectiva possible. [3]

3.3. Poli-(3,4-etiledioxitiofé) (PEDOT)

El poli-(3,4-etiledioxitiofé) és un polímer dopat transparent, molt conductor i dúctil utilitzat principalment en dispositius electrònics com agent protector. La seva alta conductivitat elèctrica i bona resistència a l'oxidació també permet que sigui un material molt útil per la realització de blindatges electromagnètics i supressió de sorolls. Els politiofens alcoxisubstituïts com el PEDOT es dopen amb més facilitat i també tenen una major estabilitat de l'estat conductor. Això es dona a causa de la propietat alliberadora d'electrons del grup alcoxi. [4]

La conductivitat del PEDOT pot ser augmentada diversos ordres de magnitud a partir de l'addició de diferents compostos orgànics i mitjançant un tractament amb altres compostos.

El PEDOT és molt sensible a la radiació ultraviolada, així com a les temperatures altes i a la humitat, per això, s'acostuma a mesclar amb estabilitzadors per evitar la ràpida degradació. [5]

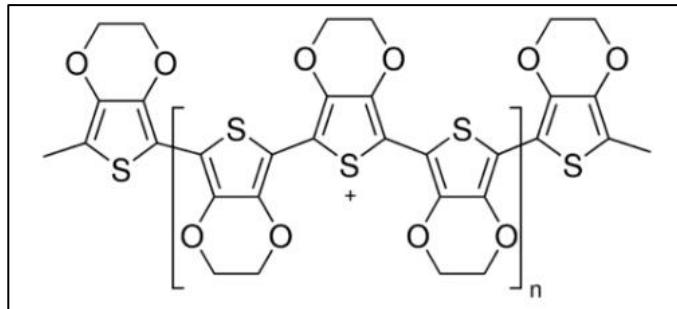


Figura 2.- Estructura del PEDOT. [Font: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) 2.2-2.6% in H₂O, (high-conductivity grade). 6 d'abril 2017 [5]]

4. Conductivitat elèctrica dels polímers

Un corrent elèctric és el resultat del moviment de les partícules elèctricament carregades; les propietats elèctriques corresponen a la seva resposta enfront a l'acció d'un camp elèctric aplicat, on les partícules carregades positivament són accelerades en direcció al camp mentre que les negatives en direcció oposada. Per això, es pot expressar la conductivitat elèctrica (σ) com la facilitat que té un material per conduir corrent, és a dir, el contrari que la resistivitat (ρ).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{(Equació 1)}$$

on la conductivitat s'expressa amb $[\Omega \cdot m]^{-1}$ i la resistivitat amb $[\Omega \cdot m]$.

Els diferents tipus de material es classifiquen depenent de la facilitat o dificultat que tinguin per transmetre el corrent elèctric, obtenint tres grups diferents: conductors, semiconductors i aïllants. [2].

Taula 1.-Classificació dels materials segons la conductivitat.[2]

Grup	Conductivitat elèctrica $[\Omega \cdot m]^{-1}$
Conductors	10^7
Semiconductors	$10^{-6} - 10^4$
Aïllants	$10^{-20} - 10^{-10}$

4.1. Teoria de bandes

En la majoria de materials, la conductivitat elèctrica ve determinada pel nombre d'electrons capaços de participar en el procés de conducció. Tot i així, el nombre d'electrons que poden estar involucrats en la conductivitat elèctrica depenen dels estats electrònics o nivells energètics d'un material i com aquests poden estar ocupats pels electrons.

La teoria de bandes ens permet explicar l'estructura electrònica d'una material i la formació d'un nombre determinat d'orbitals moleculars a causa dels solapaments d'orbitals atòmics, és a dir, quan

s'uneixen un gran nombre d'àtoms, com és el cas dels materials sòlids, el nombre d'orbitals és molt elevat però en canvi, les diferències d'energia entre ells és molt petita; per aquest motiu desapareixen els orbitals atòmics i es formen els orbitals moleculars on les seves energies formen bandes d'energia.

Es poden classificar dos tipus de banda, la de valència i la de conducció, la primera d'elles és aquella que està ocupada pels electrons de valència, mentre que, la segona està formada per orbitals moleculars buits.

En els materials conductors, la banda de valència es solapa energèticament amb la banda de conducció de forma que, amb un mínim d'energia, els electrons poden estar lliures i conduir el corrent elèctric. En el cas dels semiconductors i aïllants les bandes no estan solapades, hi ha una regió anomenada banda prohibida; l'amplada d'aquesta banda no és molt gran en els semiconductors i això facilita que els electrons puguin passar a la banda de conducció aportant energia suficient mentre que, en els aïllants l'amplada de la banda prohibida és massa gran per permetre que els electrons puguin circular, per conseqüència, la banda de conducció sempre està buida. [2]

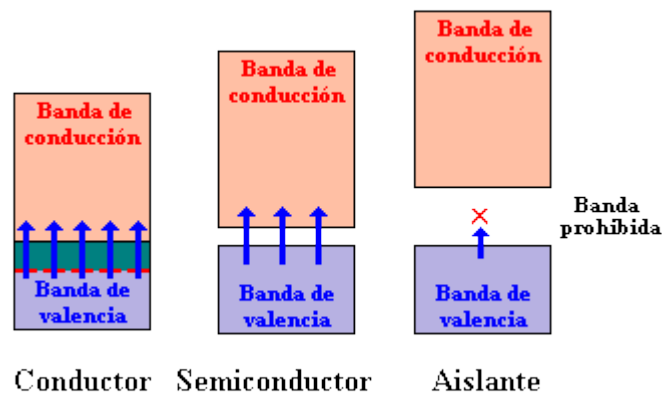


Figura 3.- Bandes d'energia en els diferents materials. [Font: Las sustancias metálicas, La teoría de bandas. 8 de març 2017 [6]]

4.2. Dopatge

Per tal d'augmentar el nombre d'electrons lliures de forma que s'augmenti la mobilitat d'aquests, és necessari dopar-los; el dopatge consisteix en augmentar la conductivitat d'un polímer gràcies a la introducció de petites quantitats d'espècies químiques.

La història del dopatge dels polímers conductors es va iniciar l'any 1970 amb el descobriment d'un polímer amb alta conductivitat, el polisulfinitrit. A partir d'aquí, l'any 1977 es va saber que l'oxidació parcial del polímers augmenten la conductivitat del polímer.

Els diferents tipus de dopatge es poden realitzar tant química com electroquímicament i són els següents:

- **P-dopatge:** consisteix en l'oxidació parcial del polímer a través d'un anió formant buits.
- **N-dopatge:** consisteix en la reducció parcial del polímer a través d'un catió aportant electrons.

La forma dopada del polímer pot estar carregada positiva o negativament i els contraions (anió i catió) permeten neutralitzar la càrrega.

L'efecte més important del dopatge de polímers consisteix en la creació d'estats energètics que permeten millorar la mobilitat dels electrons. Aquests estats d'energia són els polarons (radical catió) i bipolarons (dicatíó). El polaró és un radical deslocalitzat sobre un segment de polímer mentre que, el bipolaró es forma quan un altre electró es desplaça del polímer al polaró, això significa que el bipolaró està més dopat que el polaró. [7]

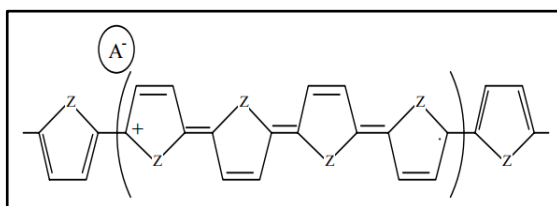


Figura 4.- Representació del polaró. [Font: Otero, T.F. Polimeros Conductores: Sintesis, Propiedades Y Aplicaciones Electroquimicas. 2003 [8]]

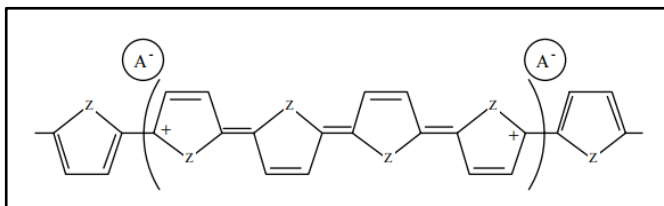


Figura 5.- Representació del bipolaró. [Font: Otero, T.F. Polimeros Conductores: Sintesis, Propiedades Y Aplicaciones Electroquimicas. 2003 [8]]



5. Tècniques de caracterització

Durant el procés experimental i per tal d'aportar evidències dels processos que tenen lloc, es fa una caracterització elèctrica i morfològica del polímer conductor i de les capes intermèdies generades.

Les tècniques de caracterització es basen en principis fisicoquímics per obtenir informació sobre la composició d'un material, en aquest cas, del polímer generat.

Totes les tècniques que es donen a conèixer en aquest apartat estan influenciades per diferents variables, de les qual depenen les reaccions electroquímiques que tenen lloc. Aquestes variables són el potencial aplicat en l'elèctrode, la intensitat que circula en l'elèctrode de treball, la concentració de l'espècie electroactiva en dissolució i el temps.

La classificació més general que es pot fer de les tècniques electroquímiques depèn de la naturalesa de la mesura, el percentatge de transformació electrolítica, el règim de difusió del procés i el règim del senyal elèctric. [9]

A continuació es descriuen les tres tècniques emprades al llarg del projecte, així com les tècniques de microscòpia que permeten comprovar l'eficàcia de les tècniques.

5.1. Cronoamperometria

La cronoamperometria (CA) es pot definir de forma simple com la variació del corrent elèctric en l'elèctrode de treball en funció del temps aplicant un potencial constant al sistema permetent causar una reacció química. És una tècnica molt utilitzada que permet obtenir els coeficients de difusió i paràmetres cinètics entre altres.

En termes generals el procés consta d'aplicar un potencial E_1 a l'elèctrode de treball, formant una interfase entre l'elèctrode i la dissolució, anomenada doble capa elèctrica. A continuació, es passa del potencial E_1 al potencial E_2 on es generarà un pic inicial de corrent a causa del canvi brusc de potencial. [3]

En aplicar el potencial, el monòmer s'adhereix a l'elèctrode i disminueix la seva concentració en la dissolució de forma que el corrent també disminueix, l'equació de Cottrell explica aquesta variació en la intensitat de corrent.

$$i = n \cdot F \cdot A \cdot C \cdot \left(\frac{D}{\pi \cdot t} \right)^{1/2} + i_c \quad (\text{Equació 2})$$

On: i_c correspon a la intensitat capacitiva [A], n al número d'electrons intercanviats en el procés d'oxidació, F la constant de Faraday [C/mol], A és la superfície de l'elèctrode [cm^2], C la concentració de l'analit reduir [mol/cm^3], D el coeficient de difusió [cm^2/s] i t el temps d'intercanvi [s]

L'expressió que permet calcular la intensitat capacitiva és la següent:

$$i_c = \frac{\Delta E}{R} \cdot e^{\left(\frac{-\tau}{R \cdot C} \right)} \quad (\text{Equació 3})$$

On: ΔE és la diferencia de potencial [V], R la resistència [Ω], τ és expressant [s] i $R \cdot C$ expressa la resistència per la capacitància [s] [9]

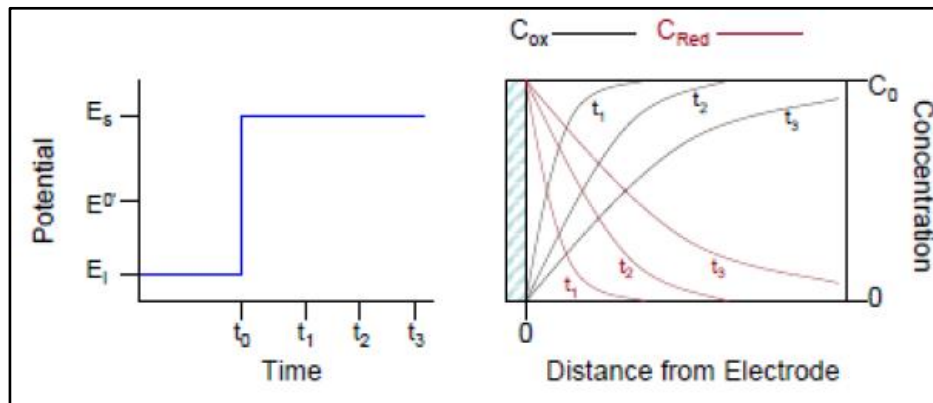


Figura 6.- Representació gràfica del funcionament de la cronoamperometria en termes generals. [Font: Vedharathinam, V., *Electroanalytical Techniques (chronoamperometry/chronocoulometry)* [10]]

En aquest projecte la cronoamperometria s'utilitza per electrogenerar el polímer de PEDOT, es treballa a càrrega fixa, això vol dir, que al principi s'electrogena una capa a 200 segons per poder visualitzar quina càrrega correspon al temps màxim, de forma que la resta de capes electrodepositades es fan a la càrrega trobada corresponent a 0,55 C.

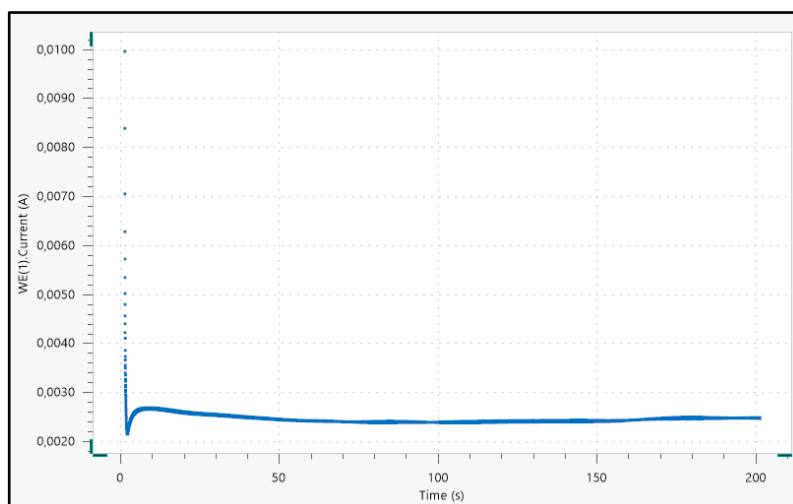


Figura 7.- Cronoamperometria a 200 segons. Corrent en funció del temps. [Font: Pròpia. Nova 2.1]

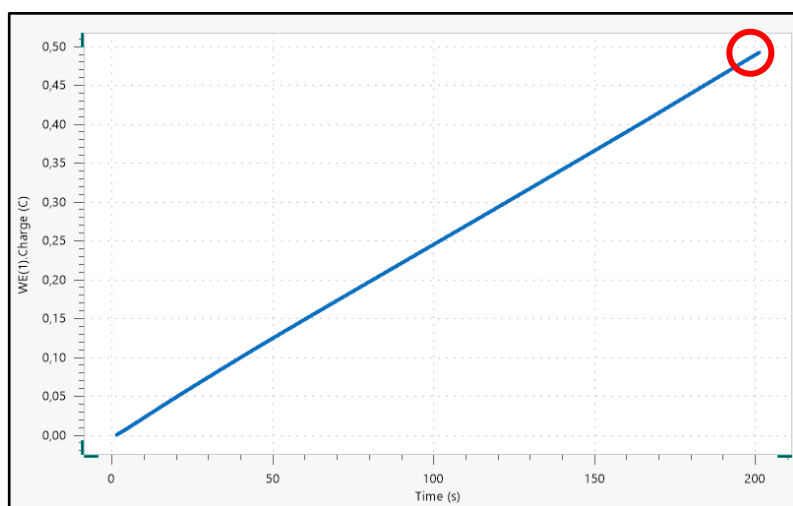


Figura 8.- Cronoamperometria a 200 segons. Càrrega en funció del temps. [Font: Pròpia. Nova 2.1]

El cercle vermell que apareix en la Figura 8 permet visualitzar la càrrega corresponent al temps màxim, en aquest cas, 200 segons.

5.2. Ciclovoltamperometria

La voltamperometria cíclica (CV) és una tècnica d'anàlisi quantitativa molt utilitzada ja que permet caracteritzar un sistema electroquímic, mesurant el corrent en funció del potencial durant un temps determinat.

La voltamperometria cíclica ens permet determinar la concentració de les espècies oxidatives i reductives així com el coeficient de difusió i el tipus de mecanisme emprat en la reacció.

En termes generals aquesta tècnica consisteix en l'aplicació d'una variació de potencial en l'elèctrode de treball provocant un escombrat en forma triangular. Aquest escombrat, comença en un potencial E_0 de manera que es varia lleugerament en un sentit fins als seu màxim i després en el sentit invers fins al punt original. [11]

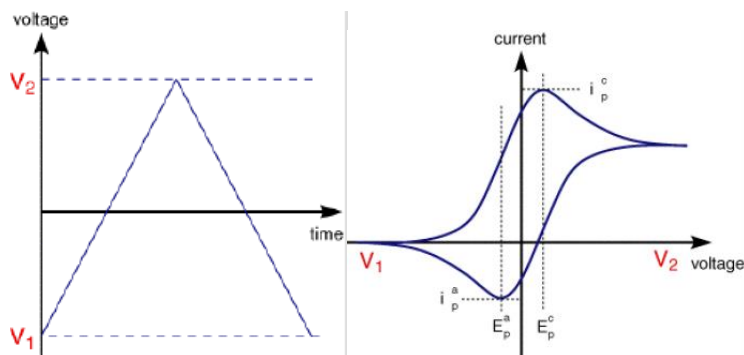


Figura 9.- Representacions gràfiques del funcionament de la ciclovoltamperometria en termes generals. [Font: Vedharathinam, V., *Electroanalytical Techniques (chronoamperometry/chronocoulometry)* [10]]

La reacció que es duu a terme en l'elèctrode de treball pot ser reversible si es realitza suficientment ràpid per mantenir les concentracions de les espècies oxidades i reduïdes en equilibri a la superfície de l'elèctrode. [12]

En aquest projecte la ciclovoltamperometria s'utilitza per comprovar la resistència que té el polímer generat a processos de reducció i oxidació. La Figura 10 mostra una voltamperometria cíclica de 50 voltes, l'amplada dels cicles indica la capacitat que té el material a resistir aquest tipus de processos, per tant, interessa que siguin el més petit possible.

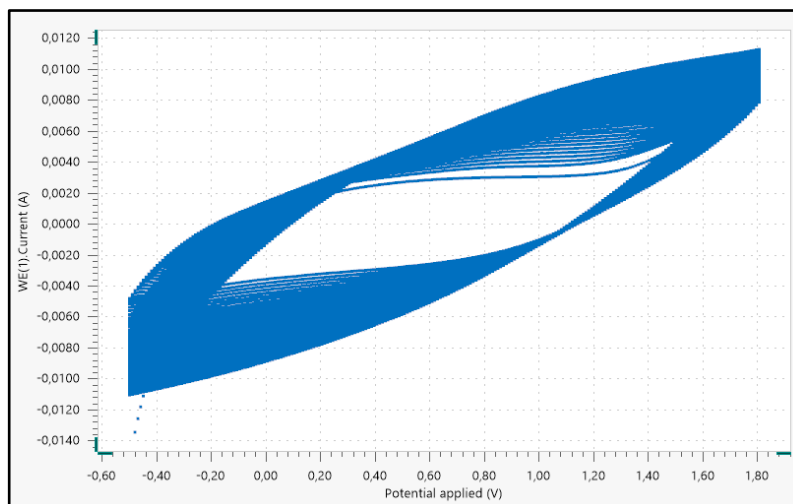


Figura 10.- Ciclovoltamperometria cíclica de 50 cicles. [Font: Pròpia. Nova 2.1]

5.2.1. Ciclovoltamperometria de control

La ciclovoltamperometria de control és una tècnica que s'utilitza per avaluar la qualitat de la solució amb l'electròlit inicial, per tal d'assegurar-nos que no hi ha cap component que s'estigui oxidant i provoqui errors l'electrodeposició del polímer.

En aquest projecte al ser un medi amb acetonitril es treballarà amb un potencial de 1,4 V.

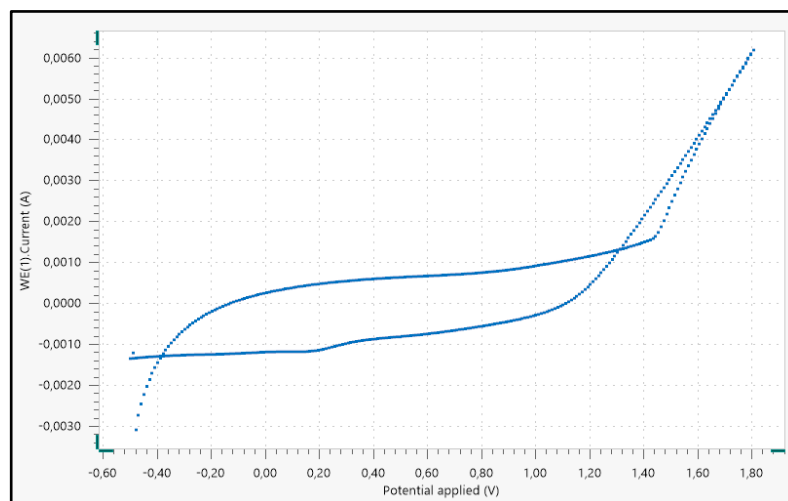


Figura 11. Ciclovoltamperometria de control. [Font: Pròpia. Nova 2.1]

Es pot comprovar que no existeix cap pic en el gràfic, això significa que no hi ha cap element que s'estigui oxidant en l'electròlit.

5.3. Cronopotenciometria

La cronopotenciometria (CP) és una tècnica electroanalítica basada en l'aplicació d'un corrent constant i s'analitza el canvi de potencial al llarg del temps en l'elèctrode de treball, ens permet veure el límit d'un polímer, serveix tant per anàlisis quantitatives i qualitatives.

La variació de potencial depèn de la naturalesa de les substàncies que reaccionen de forma que, a mesura que aquest varia al llarg del temps, les concentracions de les formes oxidades i reduïdes també van variant. La substància electroactiva només pot arribar a la capa a través de la difusió, això provoca que la seva concentració tendeixi a 0; en aquest moment, el potencial de l'elèctrode varia bruscament fins a assolir un nou valor corresponent a alguna nova reacció. [13]

La resposta resultant a l'elèctrode de treball, dona lloc a un cronopotenciograma, la forma de la qual ve determinada pel canvi de concentració explicats anteriorment. L'equació de Sand explica el comportament que se segueix.

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C}{2 \cdot I} \quad \text{(Equació 4)}$$

On: n correspon al nombre d'electrons intercanviar, F a la constant de Faraday [C/mol], A la superfície de l'elèctrode [cm²], D el coeficient de difusió [cm²/s], C la concentració [mol/cm³] i I correspon al corrent límit de difusió [A] [14]

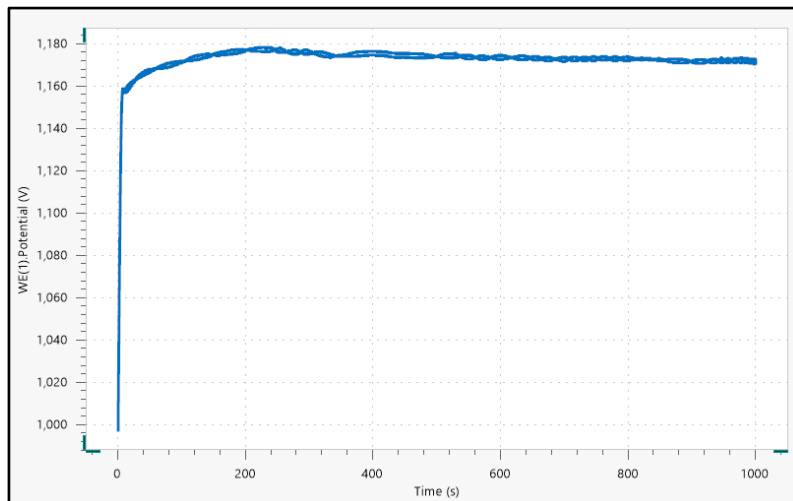


Figura 12.- Cronopotenciometria de 1000 segons a càrrega de 1 mA. [Font: Pròpia. Nova 2.1]

En aquest projecte la cronopotenciometria s'utilitzarà en unes condicions de 1000 segons a una càrrega de 1 mA.

5.4. Microscòpia òptica

El microscopi òptic (MO) és un aparell que té més d'una lent d'objectiu amb la funció de poder observar objectes que es trobin en una mida del límit de resolució de l'ull humà. Està compost per unes lents de vidre; està format per tres sistemes diferents.

- **Sistemes mecànics:** consisteix en les peces que no intervenen en la visualització de la imatge.
- **Sistema d'il·luminació:** format pels components encarregats de col·lectar la llum, dosificar-la i dirigir-la cap a la mostra.
- **Sistema òptic:** inclou tots els elements implicats en l'ampliació de la imatge, especialment els objectius i les lents del microscopi. Està format per l'objectiu, que recull la llum que passa a través de la mostra i produeix l'augment de la mostra, l'ocular, que amplifica la imatge produïda per l'objectiu i l'enfoca sobre l'ull humà i, el condensador, que concentra els rajos de la llum per millorar la il·luminació.

En termes generals, el microscopi òptic permet augmentar des de 25 a 1500 vegades aproximadament amb una resolució de $0,2\ \mu\text{m}$. Tot i així, si es necessita un nivell de detall molt elevat no dona l'abast i s'ha d'utilitzar altres tipus de microscòpia. [15]

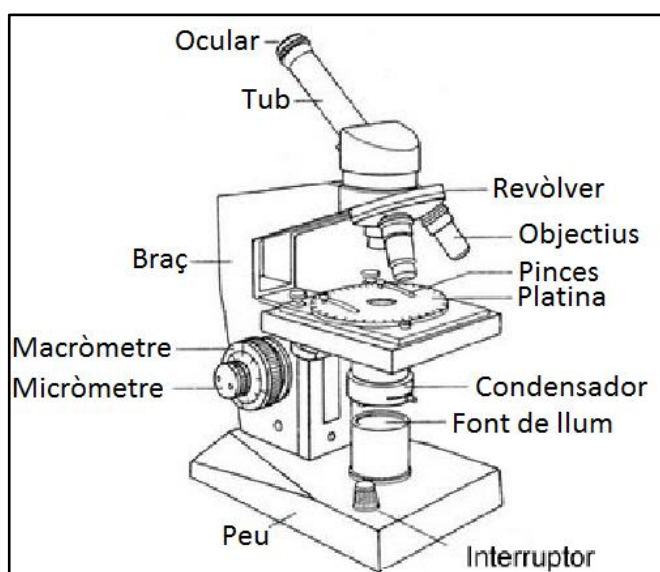


Figura 13.- Representació gràfica de les diferents part d'un microscopi òptic. [Font: Propiedades de las lentes : Poder de resolución: Técnicas usadas para su uso [15]]

En aquest projecte el MO s'ha utilitzat per contemplar la cristallització de les sals que formaran la interfase del film, per tal d'assegurar que aquesta interfase està formada per cristalls homogenis i de mida suficient per treballar correctament.

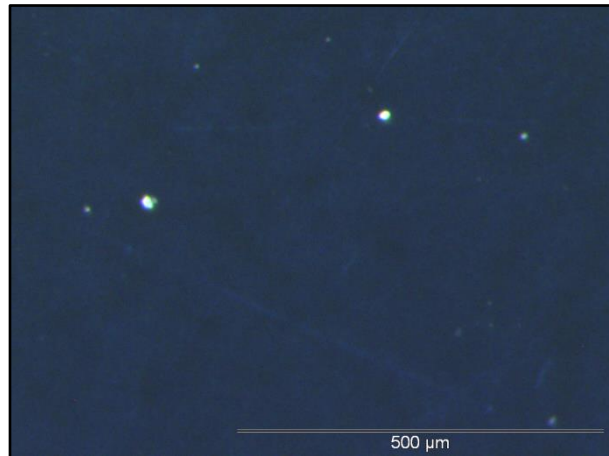


Figura 14.- Distribució de cristalls no homogènia. [Font: Pròpia. Microscopi òptic]

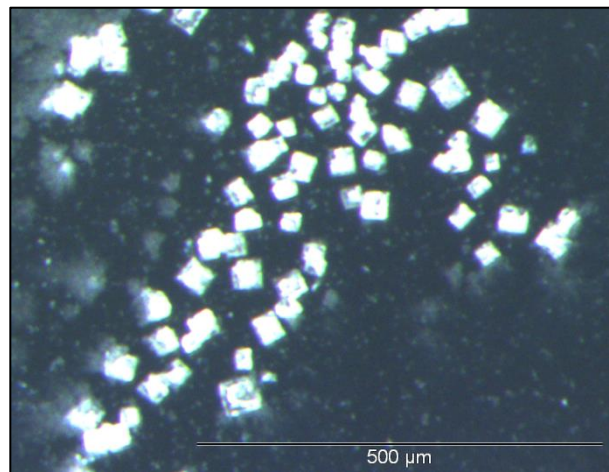


Figura 15.- Distribució de cristalls homogènia. [Font: Pròpia. Microscopi òptic]

5.5. Microscòpia per forces atòmiques (AFM)

El microscopi per forces atòmiques (AFM) és un instrument mecànic-òptic que detecta forces de l'ordre dels nanonewtons. Aquest microscopi, treballa analitzant contínuament l'alçada on es troba la punta de la mostra.

La força que exerceix el microscopi es produeix quan la punta s'aproxima a la superfície de la mostra, de forma que, es registra una petita flexió a través del feix de llum del làser. [16]

Hi ha tres formes principals de treball amb l'AFM:

- **Contacte continu entre punta i mostra:** aquesta forma de treballar permet establir una força constant, determinant la topografia i la resposta mecànica del material i determinar les corbes de força, és a dir, distingir les diferents zones de tenen un comportament mecànic diferenciat.
- **Contacte intermitent entre punta i mostra:** l'avantatge d'aquesta forma de treball és poder determinar el contrast de fases, és a dir, poder percebre les diferències entre dues regions amb diferent topografia.
- **No contacte entre punta i mostra:** és molt útil en mostres hidrofòbiques ja que no s'aplica cap força sobre la mostra.

En termes general, es pot establir que el contacte continu permet una millor resolució atòmica i altes velocitats de rastreig però amb possibles interferències per forces laterals; el contacte intermitent millora la resolució lateral de les mostres però amb una velocitat baixa de rastreig mentre que, el no contacte té una resolució i velocitat de rastreig baixes però molt útil en certs tipus de mostres. [17]

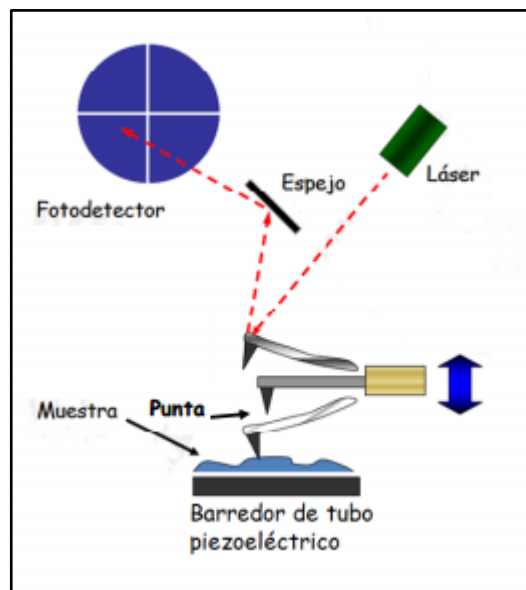


Figura 16.- Esquema general del funcionament de l'AFM. [Font: Crespo, G.R., *Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) modos de operación y aplicaciones*. 2013 [17]]

5.6. Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)

El microscopi electrònic de rastreig (SEM) és un aparell que permet obtenir informació molt diversa sobre una mostra, especialment la seva morfologia; es pot treballar amb qualsevol tipus de material sòlid.

El seu principi de funcionament consisteix en fer un escombrat d'un feix d'electrons sobre la mida desitjada de la mostra, de forma que es pot obtenir una resolució molt superior en comparació amb altres microscopis. [18], [19]

Quan el feix d'electrons arriba a la superfície de la mostra es generen dues partícules diferents, electrons retrodispersats i electrons secundaris. L'energia que alliberen aquestes partícules és recollida pels diferents detectors que la transformen en imatges i dades.

Els electrons retrodispersats permeten obtenir imatges de baixa resolució però gran contrast topogràfic, amb els electrons secundaris s'obtenen imatges d'alta resolució, mentre que, l'energia permet realitzar una anàlisi espectrogràfic de la mostra. [20]

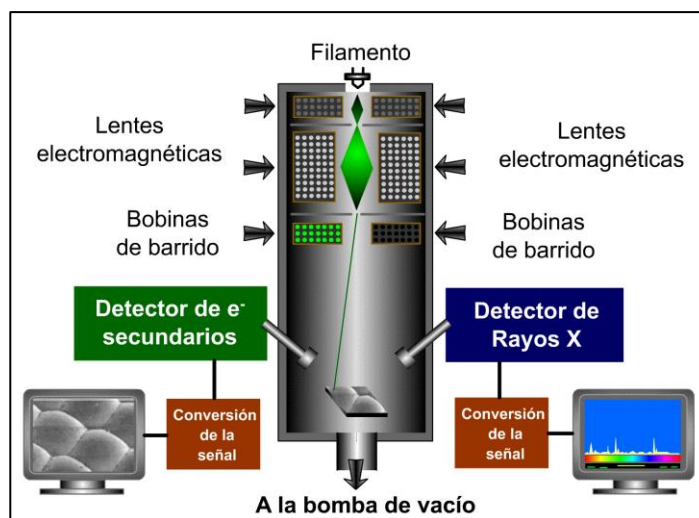


Figura 17.- Esquema del funcionament del SEM. [Font: Microscopio Electrónico de Barrido. 21 de maig 2017 [21]]

6. Instrumentació de laboratori

6.1. Reactius

En el següent apartat es citaran els diferents reactius utilitzats al llarg del projecte i les seves principals propietats així com les mesures de seguretat necessàries per la seva manipulació. [22]

6.1.1. EDOT (3,4-etilendioxitiofé)

El 3,4-etilendioxitiofé que s'utilitza és de la marca Sigma-Aldrich i té una puresa del 97 %. És un reactiu de color groguenc utilitzat com a monòmer per generar el polímer PEDOT, és una substància tòxica i nociva; per tal de conservar-lo s'ha de mantenir al frigorífic a una temperatura al voltant d'uns 5 °C. [23].

Taula 2.- Especificacions de l'EDOT.

Nom	Fórmula	Massa molecular [g/mol]	Punt d'ebullició [°C]	Punt de fusió [°C]	Densitat [g/cm ³]*	Lloc d'emmagatzematge
EDOT	C ₆ H ₆ O ₂ S	142,18	193	3	1,331	Frigorífic

* Densitat especificada a 20 °C.

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent.

- **Pictograma:** tòxic.
- **Paraula d'avertència:** perill.
- **Identificació de perill:**
 - o H302 – Nociu en cas d'ingestió.
 - o H311 – Tòxic en contacte amb la pell.
 - o H319 – Provoca irritació ocular greu.
- **Consells de prudència. Prevenció:**
 - o P280 – Heu de portar guants/roba/ulleres/màscara de protecció especificat pel fabricant.



Figura 18.- Pictograma del reactiu.

- P305 + P351 + P338 – En cas de contacte amb els ulls: cal esbandir acuradament amb aigua durant diversos minuts. Cal treure's les lents de contacte, si se'n porten i resulta fàcil. Heu de continuar esbandint.
- P312 – Telefoneu un centre d'informació toxicològica o un metge en cas de malestar.
- **Consells de prudència. Eliminació:**
 - No escau.

6.1.2. Acetonitril

L'acetonitril que s'utilitza és de la marca Panreac i té una puresa del 99,7 %. És un reactiu incolor a temperatura ambient utilitzat com a dissolvent per la solució d'electròlit, és una substància altament perillosa, ja que és inflamable i nociu per les persones. [24].

Taula 3.- Especificacions de l'acetonitril.

Nom	Fórmula	Massa molecular [g/mol]	Punt d'ebullició [°C]	Punt de fusió [°C]	Densitat [g/cm ³]*	Lloc d'emmagatzematge
Acetonitril	CH ₃ CN	41,05	80-82	-48	0,787	Armari

* Densitat especificada a 20 °C.

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent.

- **Pictograma:** inflamable i irritant.
- **Paraula d'avertència:** perill.
- **Identificació de perill:**
 - H225 – Líquids i vapors molt inflamables.
 - H302 – Nociu en cas d'ingestió.
 - H312 – Tòxic en contacte amb la pell.
 - H319 – Provoca irritació ocular greu.
 - H332 – Nociu en cas d'inhalació.
- **Consells de prudència. Prevenció:**
 - P210 – Cal mantenir allunyat de fonts de calor, espurnes, flama oberta o superfícies calentes. No fumeu.



Figura 19.- Pictogrames dels reactius.

- P233 – Heu de mantenir el recipient hermèticament tancat.
 - P240 – Cal connectar terra/enllaç equipotencial del recipient i de l'equip de recepció.
 - P241 – Heu d'utilitzar un material elèctric, de ventilació o d'il·luminació..., antideflaquant.
 - P242 – Heu d'utilitzar únicament eines que no produeixin espurnes.
 - P243 – Cal prendre mesures de precaució contra descàrregues electrostàtiques.
 - P261 – Cal evitar respirar-ne la pols/el fum/el gas/la boira/els vapors/l'aerosol.
 - P270 – No mengeu, no beveu ni fumeu durant la seva utilització.
 - P271 – Utilitzeu únicament en exteriors o un lloc ben ventilat.
 - P280 – Heu de portar guants/roba/ulleres/màscara de protecció especificat pel fabricant.
 - P301 + P330 + P331 – En cas d'ingestió, esbandir-vos la boca. No provocar el vòmit.
 - P303 + P361 + P353 – En cas de contacte amb la pell o el cabell, cal treure's immediatament les peces de roba contaminades. Cal esbandir la pell amb aigua o dutxar-se.
 - P304 + P340 – En cas d'inhalació, heu de transportar la víctima a l'exterior i mantenir-la en repòs en una posició confortable per respirar.
 - P305 + P351 + P338 – En cas de contacte amb els ulls: cal esbandir acuradament amb aigua durant diversos minuts. Cal treure's les lents de contacte, si se'n porten i resulta fàcil. Heu de continuar esbandint.
 - P312 – Telefoneu un centre d'informació toxicològica o un metge en cas de malestar.
 - P337 + P313 – Si persisteix la irritació ocular, consulteu un metge.
 - P363 – Cal rentar les peces de roba contaminades abans de tornar a usar-les.
 - P370 + P378 – En cas d'incendi, cal evacuar la zona.
- **Consells de prudència. Eliminació:**
- P501 – Heu d'eliminar el contingut en el recipient de no clorats.

6.1.3. Perclorat de liti

El perclorat de liti que s'utilitza és de la marca Sigma-Aldrich amb una puresa del 99,99 %; és una sal inorgànica que s'utilitza d'agent dopant en la síntesi de polímers conductors i forma part de l'electròlit per generar el PEDOT. Aquesta sal és molt soluble amb la majoria de dissolvents. És una sal de color blanc molt oxidant i irritant. Pot ocasionar una explosió. [25].

Taula 4.- Especificacions del perclorat de liti.

Nom	Fórmula	Massa molecular [g/mol]	Punt d'ebullició [°C]	Punt de fusió [°C]	Densitat [g/cm ³]*	Lloc d'emmagatzematge
Perclorat de liti	LiClO ₄	106,39	430	236	2,42	Estufa

* Densitat especificada a 20 °C.

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent.

- **Pictograma:** comburent i irritant.
- **Paraula d'avertència:** perill.
- **Identificació de perill:**
 - H272 – Pot agreujar un incendi; comburent.
 - H315 – Provoca irritació cutània..
 - H319 – Provoca irritació ocular greu.
 - H335 – Pot irritar les vies respiratòries.
- **Consells de prudència. Prevenció:**
 - P220 – Cal mantenir o emmagatzemar allunyat de la roba/materials combustibles.
 - P261 – Cal evitar respirar-ne la pols/el fum/el gas/la boira/els vapors/ l'aerosol.
 - P305 + P351 + P338 – En cas de contacte amb els ulls: cal esbandir acuradament amb aigua durant diversos minuts. Cal treure's les lents de contacte, si se'n porten i resulta fàcil. Heu de continuar esbandint.
- **Consells de prudència. Eliminació:**
 - No escau.



Figura 20.- Pictogrames dels reactius.

6.1.4. Bromur de potassi

El bromur de potassi que s'utilitza és de la marca Scharlau i té una puresa del 99,5 %. És un reactiu de color crema a temperatura ambient utilitzat com a sal en la interfase del film. Aquesta sal és inodora. És una substància irritant al contacte. [26].

Taula 5.- Especificacions del bromur de potassi.

Nom	Fórmula	Massa molecular [g/mol]	Punt d'ebullició [°C]	Punt de fusió [°C]	Densitat [g/cm ³]*	Lloc d'emmagatzematge
Bromur de potassi	KBr	119,01	1435	730	2,75	Armari

* Densitat especificada a 20 °C.

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent.

- **Pictograma:** irritant.
- **Paraula d'avertència:** atenció.
- **Identificació de perill:**
 - H319 – Provoca irritació ocular greu.
- **Consells de prudència. Prevenció:**
 - P305 + P351 + P338 – En cas de contacte amb els ulls: cal esbandir acuradament amb aigua durant diversos minuts. Cal treure's les lents de contacte, si se'n porten i resulta fàcil. Heu de continuar esbandint.
- **Consells de prudència. Eliminació:**
 - No escau.



Figura 21.- Pictograma del reactiu.

6.1.5. Clorur de potassi

El clorur de potassi que s'utilitza és de la marca Scharlau i té una puresa del 99-100 %. És un reactiu de color blanc a temperatura ambient utilitzat com a sal en la interfase del film. Aquesta sal és inodora. És una substància classificada com a no perillosa segons la legislació de la Unió Europea. [27]

Taula 6.- Especificacions del clorur de potassi.

Nom	Fórmula	Massa molecular [g/mol]	Punt d'ebullició [°C]	Punt de fusió [°C]	Densitat [g/cm ³]*	Lloc d'emmagatzematge
Clorur de potassi	KCl	74,55	1413	773	1,98	Armari

* Densitat especificada a 20 °C.

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent.

- **Pictograma:** no escau.
- **Paraula d'avertència:** sense perill.
- **Identificació de perill:**
 - No escau
- **Consells de prudència. Prevenció:**
 - No escau
- **Consells de prudència. Eliminació:**
 - No escau.

6.1.6. Nitrat de potassi

El nitrat de potassi que s'utilitza és de la marca Scharlau i té una puresa del 99-100 %. És un reactiu de color blanc a temperatura ambient utilitzat com a sal en la interfase del film. Aquesta sal és inodora. És una substància comburent. [28]

Taula 7.- Especificacions del nitrat de potassi.

Nom	Fórmula	Massa molecular [g/mol]	Punt d'ebullició [°C]	Punt de fusió [°C]	Densitat [g/cm ³]*	Lloc d'emmagatzematge
Nitrat de potassi	KNO ₃	101,10	400	334	2,11	Armari

* Densitat especificada a 20 °C.

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent.

- **Pictograma:** comburent.
- **Paraula d'avertència:** atenció.
- **Identificació de perill:**
 - H272 – Pot agreujar un incendi; comburent
- **Consells de prudència. Prevenció:**
 - P210 – Cal mantenir allunyat de fonts de calor, espurnes, flama oberta o superfícies calentes. No fumeu.
 - P220 – Cal mantenir o emmagatzemar allunyat de la roba/materials combustibles.
 - P221 – Preneu totes les precaucions necessàries per no barrejar amb matèries combustibles.
 - P280 – Heu de portar guants/roba/ulleres/màscara de protecció especificat pel fabricant.
 - P370 + P378 – En cas d'incendi, cal evacuar la zona.
- **Consells de prudència. Eliminació:**
 - No escau



Figura 22.- Pictograma del reactiu.

6.1.7. Bromur de sodi

El bromur de sodi que s'utilitza és de la marca Scharlau i té una puresa del 98,5-100,5 %. És un reactiu de color blanc a temperatura ambient utilitzat com a sal en la interfase del film. Aquesta sal és inodora. És una substància classificada com a no perillosa segons la legislació de la Unió Europea. [29]

Taula 8.- Especificacions del bromur de sodi.

Nom	Fórmula	Massa molecular [g/mol]	Punt d'ebullició [°C]	Punt de fusió [°C]	Densitat [g/cm ³]*	Lloc d'emmagatzematge
Bromur de sodi	NaBr	102,9	1390	755	3,21	Armari

* Densitat especificada a 20 °C.

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent.

- **Pictograma:** no escau.
- **Paraula d'avertència:** sense perill.
- **Identificació de perill:**
 - No escau
- **Consells de prudència. Prevenció:**
 - No escau.
- **Consells de prudència. Eliminació:**
 - No escau.

6.1.8. Nitrat de sodi

El nitrat de sodi que s'utilitza és de la marca Scharlau i té una puresa del 99-100 %. És un reactiu de color blanc a temperatura ambient utilitzat com a sal en la interfase del film. Aquesta sal és inodora. És una substància comburent.[30]

Taula 9.- Especificacions del nitrat de sodi.

Nom	Fórmula	Massa molecular [g/mol]	Punt d'ebullició [°C]	Punt de fusió [°C]	Densitat [g/cm ³]*	Lloc d'emmagatzematge
Nitrat de sodi	NaNO ₃	84,99	380	309	2,26	Armari

* Densitat especificada a 20 °C.

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent.

- **Pictograma:** comburent.
- **Paraula d'avertència:** atenció.
- **Identificació de perill:**
 - H272 – Pot agreujar un incendi; comburent
- **Consells de prudència. Prevenció:**
 - P210 – Cal mantenir allunyat de fonts de calor, espurnes, flama oberta o superfícies calentes. No fumeu.
 - P220 – Cal mantenir o emmagatzemar allunyat de la roba/materials combustibles.
 - P221 – Preneu totes les precaucions necessàries per no barrejar amb matèries combustibles.
 - P280 – Heu de portar guants/roba/ulleres/màscara de protecció especificat pel fabricant.
 - P370 + P378 – En cas d'incendi, cal evacuar la zona.
- **Consells de prudència. Eliminació:**
 - No escau.



Figura 23.- Pictogrames dels reactius.

6.1.9. Clorur de sodi

El clorur de sodi que s'utilitza és de la marca Panreac amb una puresa del 99 %. És un reactiu de color blanc a temperatura ambient utilitzada com a interfase del film. És una sal inodora i la seva utilització no presenta cap risc.[31]

Taula 10.- Especificacions del clorur de sodi

Nom	Fórmula	Massa molecular [g/mol]	Punt d'ebullició [°C]	Punt de fusió [°C]	Densitat [g/cm ³]*	Lloc d'emmagatzematge
Clorur de sodi	NaCl	58,44	1461	801	2,16	Armari

* Densitat especificada a 20 °C.

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent.

- **Pictograma:** no escau.
- **Paraula d'avertència:** sense perill.
- **Identificació de perill:**
 - No escau
- **Consells de prudència. Prevenció:**
 - No escau.
- **Consells de prudència. Eliminació:**
 - No escau.

6.1.10. Aigua desionitzada

L'aigua desionitzada és un líquid incolor, inodor i transparent i no té cap perill per al medi ambient. L'aigua desionitzada està tractada de forma que no contingui cap catió ni anió. S'utilitza per netejar tot el material.

Taula 11.- Especificacions de l'aigua desionitzada.

Nom	Fórmula	Massa molecular [g/mol]	Punt d'ebullició [°C]	Punt de fusió [°C]	Densitat [g/cm ³]*	Lloc d'emmagatzematge
Aigua	H ₂ O	18	100	0	1	--

* Densitat especificada a 25 °C.

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent.

- **Pictograma:** no escau.
- **Paraula d'avertència:** sense perill.
- **Identificació de perill:**
 - No escau.
- **Consells de prudència. Prevenció:**
 - No escau.
- **Consells de prudència. Eliminació:**
 - No escau

6.1.11. Etanol

L'etanol que s'utilitza és de la marca Panrec i té una puresa del 99 %. És un reactiu incolor a temperatura ambient que s'utilitza en la fase de neteja dels elèctrodes per tal que estiguin ben nets. És una substància amb un olor molt característic, miscible en aigua i s'evapora fàcilment. És una substància perillosa, ja que és inflamable i els seus gasos poden provocar explosions i és irritant.[32]

Taula 12.- Especificacions de l'etanol.

Nom	Fórmula	Massa molecular [g/mol]	Punt d'ebullició [°C]	Punt de fusió [°C]	Densitat [g/cm ³]*	Lloc d'emmagatzematge
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	78,3	-114,5	0,789	Armari

* Densitat especificada a 25 °C.

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent.

- **Pictograma:** inflamable i irritant.
- **Paraula d'avertència:** perill.
- **Identificació de perill:**
 - H225 – Líquids i vapors molt inflamables.
 - H319 – Provoca irritació ocular greu.
- **Consells de prudència. Prevenció:**
 - P210 – Cal mantenir allunyat de fonts de calor, espurnes, flama oberta o superfícies calentes. No fumeu.
 - P240 – Cal connectar terra/enllaç equipotencial del recipient i de l'equip de recepció
 - P305 + P351 + P338 – En cas de contacte amb els ulls: cal esbandir acuradament amb aigua durant diversos minuts. Cal treure's les lents de contacte, si se'n porten i resulta fàcil. Heu de continuar esbandint.
- **Consells de prudència. Eliminació:**
 - P403 + P233 – Cal emmagatzemar en un lloc ben ventilar. Heu de mantenir el recipient hermèticament tancat.



Figura 24.- Pictogrames dels reactius.

6.1.12. Acetona

L'acetona que s'utilitza és de la marca Scharlau i té una puresa del 99 %. És un reactiu incolor a temperatura ambient que s'utilitza en la fase de neteja dels elèctrodes per tal que estiguin ben nets. És una substància amb un olor molt característic, s'evapora fàcilment i es dissol en aigua. És una substància perillosa, ja que és inflamable i irritant. [33]

Taula 13.- Especificacions de l'acetona.

Nom	Fórmula	Massa molecular [g/mol]	Punt d'ebullició [°C]	Punt de fusió [°C]	Densitat [g/cm ³]*	Lloc d'emmagatzematge
Acetona	C ₃ H ₆ O	58,08	56	-95	0,79	Armari

* Densitat especificada a 25 °C.

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent.

- **Pictograma:** inflamable i irritant.
- **Paraula d'advertència:** perill.
- **Identificació de perill:**
 - H225 – Líquids i vapors molt inflamables.
 - H319 – Provoca irritació ocular greu.
 - H336 – Pot provocar somnolència o vertigen.
 - EUH 066 – L'exposició repetida pot provocar sequedat o formació d'esquerdes a la pell.
- **Consells de prudència. Prevenció:**
 - P210 – Cal mantenir allunyat de fonts de calor, espurnes, flama oberta o superfícies calentes. No fumeu.
 - P240 – Cal connectar terra/enllaç equipotencial del recipient i de l'equip de recepció
 - P261 – Cal evitar respirar-ne la pols/el fum/el gas/la boira/els vapors/ l'aerosol.
 - P305 + P351 + P338 – En cas de contacte amb els ulls: cal esbandir acuradament amb aigua durant diversos minuts. Cal treure's les lents de contacte, si se'n porten i resulta fàcil. Heu de continuar esbandint.
- **Consells de prudència. Eliminació:**
 - P403 + P233 – Cal emmagatzemar en un lloc ben ventilar. Heu de mantenir el recipient hermèticament tancat.



Figura 25.- Pictogrames dels reactius.

6.1.13. Nitrogen

El nitrogen s'ha utilitzar per desoxigenar les dissolucions abans de dur a terme les tècniques electroquímiques i la generació dels polímers conductors, d'aquesta manera s'evita l'oxidació de l'EDOT i que pugui provocar interferències. [34]

Taula 14.- Especificacions del nitrogen.

Nom	Fórmula	Massa molecular [g/mol]	Punt d'ebullició [°C]	Punt de fusió [°C]	Densitat [g/cm ³]*	Lloc d'emmagatzematge
Nitrogen gas	N ₂	14,01	-195,8	-210,01	1,2306	Bomba de nitrogen

* Densitat especificada a 25 °C.

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent.

- **Pictograma:** gasos.
- **Paraula d'avertència:** atenció.
- **Identificació de perill:**
 - H280 – Conté gas a pressió; perill d'explosió en cas d'escalfament.
- **Consells de prudència. Prevenció:**
 - No escau
- **Consells de prudència. Eliminació:**
 - P403 – Cal emmagatzemar en un lloc ben ventilat.



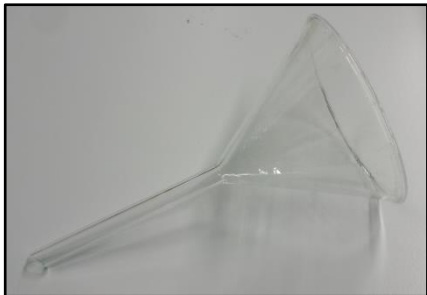


Figura 26.- Pictogrames dels reactius.

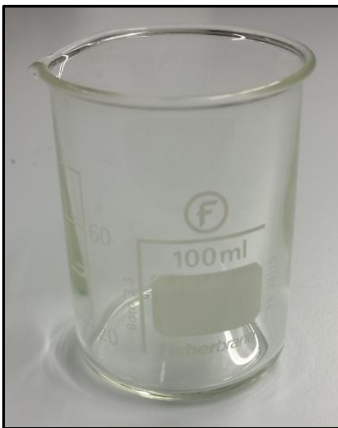



6.2. Instrumental bàsic de laboratori





En aquest apartat es mostra l'instrumental de laboratori necessari per dur a terme el projecte.


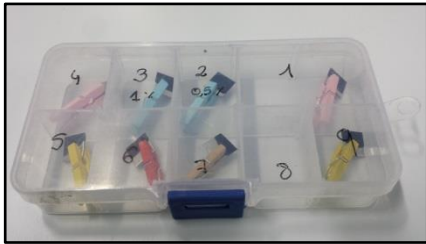
Taula 15.- Llista de material bàsic de laboratori. [Font: Pròpia]

Nom	Imatge	Ús
Matràs aforat de 50 mL		Preparació de la solució d'electròlit i les diferents solucions de les sals inorgàniques.
Pipeta Pasteur		Pipetejar els reactius i dipositar-los.
Embut alemany		Ajudar al traspàs de la solucions d'electròlit a la cel·la.

Nom	Imatge	Ús
Espàtula		Agafar els reactius sòlids.
Pesa substàncies		Facilitar la pesada de substàncies dins de la balança analítica.
Taps		Tapar els matrassos aforats per tal de poder agitar les solucions.
Vas de precipitats de 250 mL		Diferents usos

Nom	Imatge	Ús
Vas de precipitats de 100 mL		Diferents usos
Tubs d'assaig		Dipositar els elèctrodes un cop el polímer està depositat per poder conservar-lo en bon estat.
Gradeta		Col·locar els diferents tubs d'assaig.
Borollador		Borollar la solució introduïda a la cel·la amb N ₂

Nom	Imatge	Ús
Claus de pas del borbollador		Controlar el pas de N_2 del borbollador.
Xumet		Es col·loca a la part superior de les pipetes Pasteur per pipetejar.
Parafilm		Tapar els tubs d'assaig per conservar els elèctrodes.
Pinces		Agafar diversos objectes

Nom	Imatge	Ús
Pinces de fusta		Pinçar les plaques un cop s'ha electrogenerat el polímer.
Capsa		Dipositar els elèctrodes un cop el polímer està depositar per poder conservar-lo en bon estat.

6.3. Instrumental específic

En aquest apartat s'explica de forma general els instruments específics necessaris per realitzar el projecte i les característiques que reuneixen. En termes generals, la cel·la electrolítica és aquella on es diposita la solució d'electròlit, contindrà tres tipus d'elèctrodes: elèctrode de treball, contra-elèctrode i elèctrode de referència.

6.3.1. Cel·la electrolítica

La cel·la electrolítica permet realitzar la síntesi de polímers així com, les caracteritzacions necessàries explicades anteriorment. És una cel·la de color topazi de 5 boques i encamisada de 50 mL de capacitat, en aquestes boques es dipositen els diferents elèctrodes, de treball, referència i contra-elèctrode. La cel·la permetrà el pas dels electrons des del contra-elèctrode a l'elèctrode de treball.



Figura 27.- Cel·la. [Font: Pròpia]

La col·locació dels diferents elèctrodes és indiferent però és necessari que estiguin connectats correctament amb els cables de l'autolab per tal que realitzin correctament l'electrodeposició. A més a més, el contra-elèctrode i l'elèctrode de treball han d'estar paral·lels i propers però sense tocar-se i el primer ha d'estar a la mateixa alçada o més baix que el segon.

La *Figura 28.- Muntatge de la cel·la amb el potenciostat.* mostra el muntatge de la cel·la amb els elèctrodes i la connexió amb els cables; es pot observar que el cable blau correspon a l'elèctrode de referència, el cable negre al contra-elèctrode, el cable vermell a l'elèctrode de treball i, per últim, el cable verd a terra.

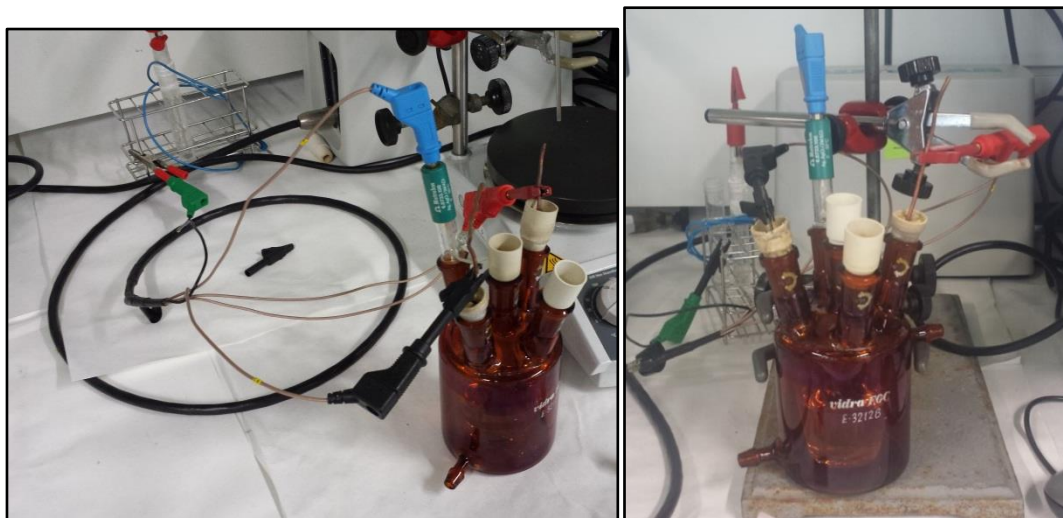


Figura 28.- Muntatge de la cel·la amb el potenciostat. [Font: Pròpia]

6.3.2. Elèctrode de treball (WE)

L'elèctrode de treball és aquell on es depositarà el polímer, dins de la cel·la té la funció d'ànode.

La placa on es deposita el polímer ha d'estar ben neta ja que en cas contrari el polímer no es deposita correctament. La neteja consisteix en aigua destil·lada, etanol, aigua destil·lada, acetona, aigua destil·lada i assecar correctament.

A més a més, és important observar l'alçada on arriba la solució d'electròlit, ja que en cas que la solució cobreixi per sobre del límit el polímer no s'electrodeposita.



Figura 29.- Elèctrode de treball. [Font: Pròpia]



Figura 30.- Plaques. [Font: Pròpia]

6.3.3. Contra-elèctrode (CE)

El contra-elèctrode té la funció de càtode. Igual que amb l'elèctrode de treball, la seva neteja és molt important i s'ha de realitzar de la mateixa manera i abans de cada mesura per tal que l'elèctrode de treball tingui una bona referència.



Figura 31.- Contra-elèctrode. [Font: Pròpia]

6.3.4. Elèctrode de referència (RE)

Aquest elèctrode, és el que controla el potencial de la dissolució, ja que el seu potencial és constant i conegut. El seu potencial d'equilibri ha de ser perfectament estable i reproducible. És un elèctrode que no afecta a la reacció però sí que ha d'estar en contacte amb l'electròlit. En aquest cas es treballa amb un elèctrode de plata, clorur de plata. [3]



Figura 32.- Elèctrode de referència. [Font: Pròpia]



Figura 33.- Elèctrode de referència. [Font: Pròpia]

6.4. Aparells electrònics

En aquest apartat s'especifiquen els diferents aparells electrònics necessaris per la realització del projecte i les seves característiques principals.

6.4.1. Balança analítica

La balança analítica serveix per fer les diferents pesades dels reactius necessaris amb una precisió de 4 decimals. La balança emprada és de la marca Gram i el model ST-2205.

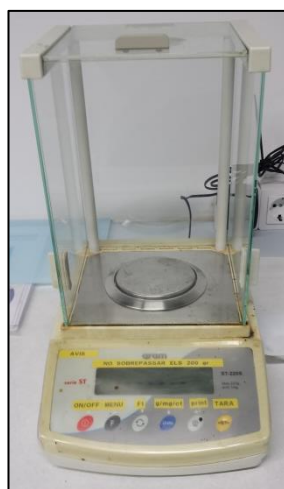


Figura 34.- Balança analítica. [Font: Pròpia]

6.4.2. Potenciostat. Autolab

El potenciostat és l'aparell utilitzat en la realització de les tècniques de caracterització, està connectat a l'ordinador que recull les mesures i a la cel·la on estan situats els elèctrodes i on es produeix l'electrodeposició i les diferents tècniques.

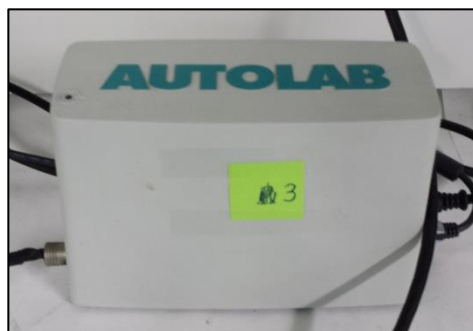


Figura 35.- Potenciostat. [Font: Pròpia]

6.4.3. Ordinador

L'ordinador és l'aparell necessari per utilitzar el programa NOVA 2.1, programa amb el qual treballa l'autolab i permet recollir els diferents resultats obtinguts a través de les diferents tècniques de caracterització. A més a més, també és necessari per recollir la informació obtinguda en l'anàlisi morfològica i les proves de solubilitat.

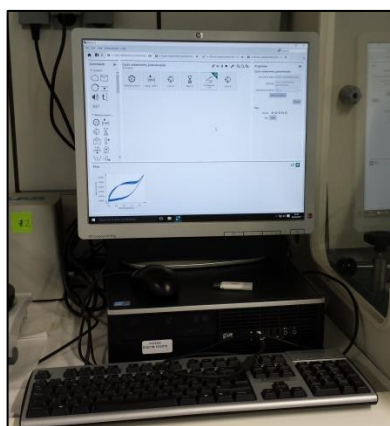


Figura 36.- Ordinador. [Font: Pròpia]

6.4.4. Microscopi òptic

El microscopi òptic és l'aparell emprat per la visualització dels cristalls de les sals de la interfase, de forma que es pugui apreciar la homogeneïtat i la forma. En aquest cas, es treballa amb un microscopi de la marca Olympus, model SZX16.



Figura 37.- Microscopi òptic. [Font: Pròpia]

6.4.5. Microscopi per forces atòmiques

El microscopi per forces atòmiques és l'aparell que s'utilitza per veure la morfologia interna del sistema tricapa, de forma que es poden interpretar el nanobuits produïts. En aquest cas, es treballa amb un microscopi de la marca Veeco.



Figura 38.- Microscopi per forces atòmiques. [Font: Pròpia]

6.4.6. Microscopi electrònic de rastreig

El microscopi electrònic de rastreig és l'aparell que s'utilitza per veure la morfologia interna del sistema tricapa, de forma que es poden percebre els nanoforats produïts. Aquest microscopi permet obtenir unes imatges de la morfologia interna del polímer molt detallades tant de forma de la deposició de la sal com de la formació dels nanobuits. Es treballa amb un microscopi electrònic de rastreig de la marca Zeiss Neon 40.

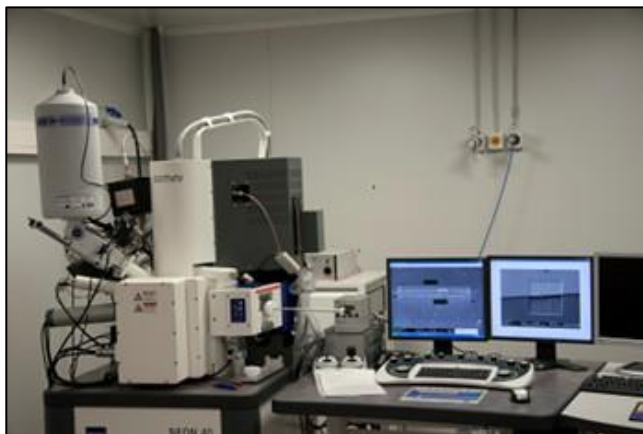


Figura 39.- Microscopi electrònic de rastreig. [Font: Focused Ion Beam. 10 de juliol 2017 [35]]

7. Mètodes experimental

En aquest apartat, es descriuen els diferents procediments, pas a pas, que s'han dut a terme al llarg del projecte.

7.1. Generació de PEDOT

El primer procediment a realitzar és la generació de les monocapes de PEDOT; aquest procediment, no només serveix per sintetitzar el PEDOT sinó també, per entrar amb contacte amb les diferents tècniques de caracterització que ofereix el potenciostat.

7.1.1. Procediment experimental.

1. Treure tot el material necessari de l'estufa per tal que es refredi fins a temperatura ambient.
2. Preparar l'electròlit:
 - a. Pesar en un pesa substància 0,354 g de perclorat de liti.
 - b. Pesar en una pesa substàncies 0,071 g d'EDOT.
 - c. Abocar tots els reactius en un matràs de 50 mL i enrasar amb acetonitril.
 - d. Homogeneïtzar la mescla.
 - e. Cal tindre present que l'electròlit només dura al voltant d'uns 2000 segons d'electrogeneració, transcorregut aquest temps s'ha de preparar un nou electròlit.
3. Preparar els elèctrodes:
 - a. Agafar una placa i treure la protecció de la que disposen.
 - b. Netejar amb aigua i sabó per treure les grans impureses.
 - c. Realitzar la neteja d'aigua destil·lada, etanol i acetona, explicada anteriorment.
 - d. Col·locar la placa en l'elèctrode de treball.
 - e. Netejar el contra-elèctrode i l'elèctrode de referència.
4. Preparació de la cel·la:
 - a. Col·locar l'elèctrode de treball, el contra-elèctrode i l'elèctrode de referència.
 - b. Tapar l'orifici central amb un tap.
 - c. Abocar l'electròlit preparat dins de la cel·la i col·locar el borbollador.
 - d. Connectar el borbollador amb el N₂ durant 5-10 minuts.
5. Encendre el potenciostat.

6. Encendre l'ordinador i obrir el NOVA 2.1.
7. Connectar la cel·la amb el cables de l'Autolab, tal i com s'ha explicat anteriorment.
8. Comprovar que tots els taps estan ben col·locats i connectats de forma que els elèctrodes no es moguin.
9. Realitzar una ciclovoltamperometria de control.
10. Realitzar les diferents tècniques de caracterització necessàries.
11. Per tal de realitzar la tricapa de PEDOT s'han de seguir els passos descrits.

7.2. Preparació de les sals

Al llarg del projecte es realitzen la preparació de diferents sals a diferents concentracions, el procediment a seguir és el mateix per totes elles. Aquesta preparació es realitza en un matràs de 50 mL, i amb tres concentracions 0,5 %, 1 % i 5 %.

7.2.1. Procediment experimental.

1. Pesar en un pesa substàncies la quantitat necessària de sal.
 - a. En cas de treballar amb una concentració del 0,5 %, és necessari 0,25 g de sal.
 - b. En cas de treballar amb una concentració del 1 %, és necessari 0,5 g de sal.
 - c. En cas de treballar amb una concentració del 5 %, és necessari 2,5 g de sal.
2. Traspasar la sal al matràs de 50 mL i enrasar amb aigua destil·lada.
3. El temps de durada màxima de la dissolució és d'una setmana, passat aquest temps és necessari tornar-la a fer.

7.3. Tècniques de caracterització

Tal i com s'ha explicat anteriorment, al llarg del projecte, es realitzen tres tècniques diferents de caracterització. Entre prova i prova de caracterització és necessari netejar tant l'elèctrode de treball com el contra-elèctrode.

7.3.1. Cronoamperometria.

1. Procediment: *Chrono amperometry* ($\Delta t > 1ms$)
2. Autolab Control → Current Range: 10 mA.
3. Apply: 1,4 V.
4. Record Signals :
 - a. Sampler → Seleccionar *WE(1).Current*, *WE(1).Potential*, *WE(1).Charge* i *Time*.
 - b. Options → Dins de l'opció de *Cutoff*, seleccionar la característica amb la que es vol treballar, en aquest cas, *WE(1).Charge*, i ficar el valor desitjat, 0,55 C.
 - c. Plots → Seleccionar els gràfics *i vs E*, *i vs t* i *Q vs t*.
5. Guardar el polímer generat a la capsula o a un tub d'assaig amb una pinça per poder manipular-lo correctament. Depenent del resultat obtingut amb la cronoamperometria es dona com a vàlid la generació del polímer, ja que ha de ser uniforme.

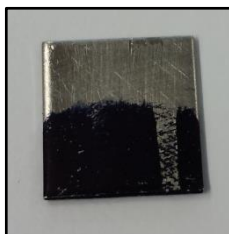


Figura 40.- Placa no uniforme. [Font: Pròpia]

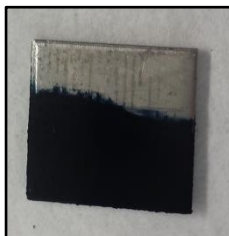


Figura 41.- Placa uniforme. [Font: Pròpia]

7.3.2. Ciclovoltamperometria.

1. Procediment: *Cyclic voltammetry potentiostatic*
2. Autolab Control → Current Range: 1 mA.
3. Apply: -0,49 V.
4. Start Potential: -0,49 V.
5. Upper Vertex: 1,8 V.
6. Lower Vertex: -0,5V.
7. Stop Potential: -0,49 V.
8. Number of scans: 1 (en el cas de realitzar una CV de control), 50 (en el cas de realitzar proves elèctriques).
9. Step: - 0,01.
10. Record Signals:
 - a. Sampler → Seleccionar *WE(1).Current*, *WE(1).Potential*, *WE(1).Charge* i *Time*.
 - b. Plots → Seleccionar els gràfics *i vs E*, *i vs t* i *Q vs t*.

7.3.3. Cronopotenciometria

1. Procediment: *Chrono potentiometry* ($\Delta t > 1ms$).
2. Apply: 1 mA.
3. Record Signals:
 - a. Sampler → Seleccionar les opcions *WE(1).Current*, *WE(1).Potencial*, *WE(1).Charge*.
 - b. Plots → Seleccionar els gràfics *Q vs t* i *E vs t*.

8. Anàlisi del mètodes experimentals

En aquest apartat es descriu, com a partir dels procediments experimentals explicats en l'apartat anterior, es realitzen els diferents estudis, quina és la finalitat de cada un d'ells i els mètodes emprats.

8.1. Estudi de la síntesi de monocapes

El primer pas a seguir en aquest projecte és la pràctica amb l'electrogeneració de monocapes de PEDOT, el muntatge de la cel·la electrolítica i la utilització del NOVA 2.1

Aquest estudi és necessari ja que per tal d'aconseguir polímers funcionals és necessari que aquests siguin homogenis, uniformes i amb una àrea de superfície similar i, per aconseguir això s'ha de configurar correctament el programa i connectar els elèctrodes a la cel·la.

Realitzar aquest estudi permetrà estalviar temps i agilitzar les anàlisis així com disminuir els errors de generació i muntatge.

8.2. Proves de solubilitat

Un cop generada la primera capa de polímer es sintetitza la capa de sal que formarà part de la interfase de la tricapa. Una de les característiques principals d'aquesta interfase és que ha de ser soluble en aigua però, no ha de ser soluble en acetonitril, ja que en cas contrari impediria una bona formació de la tricapa, el medi en que es genera el polímer és un medi acetonitril; en el cas que la sal fos soluble en acetonitril es dissoldria en contacte en l'electròlit.

Per realitzar aquest estudi s'ha d'obtenir una bona capa de sal amb cristalls homogenis i comprovar amb microscòpia òptica que és així, a partir d'aquí es submergeix cada una de les mostres en acetonitril, una vegada assecat amb aire comprimit es torna a observar amb el microscopi si hi ha hagut canvis en la mateixa regió observada anteriorment.

En cas que no hi hagin hagut canvis, es submergeix la mostra en aigua, s'asseca amb aire comprimit i es comprova si hi ha canvis. En cas afirmatiu, la sal és apta per formar part de la interfase i en cas contrari no és apta.

8.3. Estudi de l'electroactivitat, estabilitat elèctrica i resistència elèctrica

Per poder estudiar l'electroactivitat, l'estabilitat elèctrica i resistència elèctrica dels sistemes tricapes generats, es realitzen dues proves de caracterització, la cronopotenciometria (CP) i la ciclovoltamperometria (CV).

A continuació es mostren les diferents característiques treballades amb cada una de les dues tècniques. En les dues proves s'ha utilitzat les mateixes sals, el clorur de sodi i el bromur de potassi. La primera d'elles s'ha escollit ja que és la que dona més bons resultats amb microscòpia òptica i en les proves de solubilitat i la segona per tal de poder comparar els resultats d'aquesta secció amb alguna altra sal.

Taula 16.- Característiques de la cronopotenciometria.

Sal de la interfase	Concentració de la sal	Càrrega d'electrogeneració del polímer	Càrrega de treball de la cronopotenciometria	Conté nanobuits
--	--	0,55 C	1 mA	--
NaCl	5 %	0,55 C	1 mA	No
NaCl	5 %	0,55 C	1 mA	Sí
KBr	5 %	0,55 C	1 mA	No
KBr	5 %	0,55 C	1 mA	Sí
--	--	0,55 C	2 mA	--
NaCl	5 %	0,55 C	2 mA	No
NaCl	5 %	0,55 C	2 mA	Sí
--	--	0,55 C	5 mA	--
NaCl	5 %	0,55 C	5 mA	No
NaCl	5 %	0,55 C	5 mA	Sí

Sal de la interfase	Concentració de la sal	Càrrega d'electrogeneració del polímer	Càrrega de treball de la cronopotenciometria	Conté nanobuits
--	--	0,55 C	10 mA	--
NaCl	5 %	0,55 C	10 mA	No
NaCl	5 %	0,55 C	10 mA	Sí

Taula 17.- Característiques de la ciclovoltamperometria.

Sal de la interfase	Concentració de la sal	Càrrega d'electrogeneració del polímer	Nombre de cicles	Potencial de treball	Conté nanobuits
--	--	0,55 C	50	-0,5 – 1,8 V	--
NaCl	5 %	0,55 C	50	-0,5 – 1,8 V	No
NaCl	5 %	0,55 C	50	-0,5 – 1,8 V	Sí
KBr	5 %	0,55 C	50	-0,5 – 1,8 V	No
KBr	5 %	0,55 C	50	-0,5 – 1,8 V	Sí
--	--	0,55 C	50	-0,5 – 1,6 V	--

8.4. Anàlisi morfològica

L'anàlisi morfològica permet determinar l'estructura interna del sistema tricapa i poder demostrar que la sal queda encapsulada dins de la tricapa un cop s'electrogenera la segona capa de polímer. Es treballa amb plaques de 1 cm x 1 cm que s'observen en el microscopi de forces atòmiques i el microscopi electrònic de rastreig que hi ha localitzats al Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria Multiescala de Barcelona de la Universitat Politècnica de Catalunya.

En aquest punt només es treballa amb mostres amb les següents característiques:

Taula 18.- Característiques de les mostres per l'anàlisi morfològic.

Número de mostres	Sistema	Càrrega d'electrogeneració de la primera capa	Càrrega d'electrogeneració de la tricapa
2	Blanc (Pedot)	0,55 C	--
2	Pedot + Sal	0,55 C	--
2	Pedot + Sal + Pedot (tricapa sense nanobuits)	0,55 C	0,05 C
2	Pedot + Sal + Pedot (Tricapa amb nanobuits)	0,55 C	0,05 C

En el cas de la tricapa s'electrogenera a una càrrega més baixa per tal de poder apreciar millor les diferències entre un sistema i un altre.

9. Anàlisi de resultats

En el següent apartat s'analitzaran els resultats de tots els estudis explicats anteriorment.

9.1. Estudi de la síntesi de monocapes

Tal i com s'ha explicat en l'anterior punt, l'objectiu d'aquest estudi és l'obtenció de monocapes de PEDOT homogènies i amb una superfície similar. Per aconseguir això és necessari seguir les següents indicacions:

- Realitzar la dissolució de l'electròlit sempre de la mateixa manera, si les mesures del perclorat del liti o de l'EDOT no són correctes el polímer no es genera correctament.
- Netejar els elèctrodes, tant de treball com contra-elèctrode, amb les indicacions donades per tal que no quedi cap impuresa.
- Deixar borbotellar el temps suficient el nitrogen dins l'electròlit per tal que tot l'oxigen sigui extret i minimitzar les probabilitats d'oxidació del monòmer.
- Realitzar correctament el muntatge de la cel·la i connectar correctament els cables de l'autolab, si els elèctrodes es toquen entre ells o hi ha algun cable que no estigui ben connectat el polímer no s'electrodeposita correctament.
- Una de les formes per comprovar si la capa ha estat ben generada és el gràfic de la cronoamperometria que proporciona el NOVA 2.1.

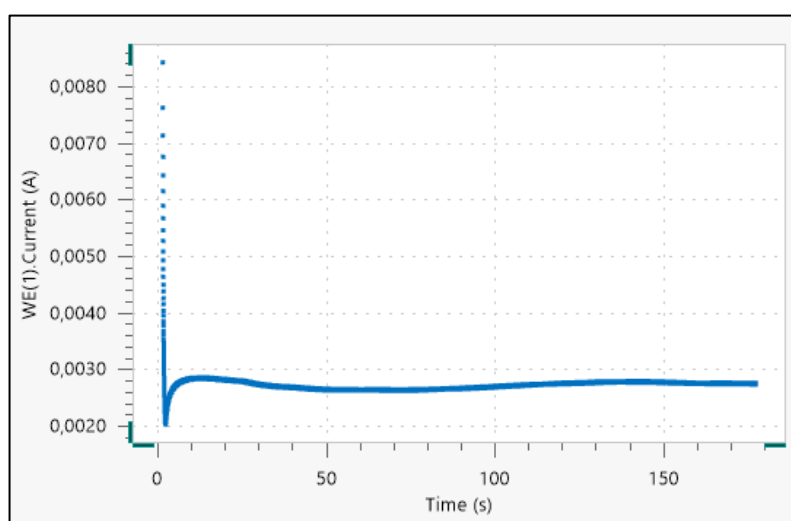


Figura 42.- Cronoamperograma correcte. [Font: Pròpia. Nova 2.1]

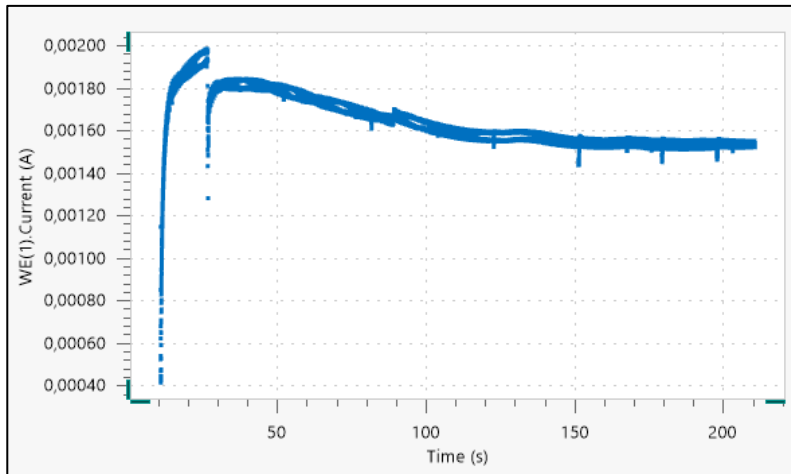


Figura 43.- Cronoamperograma incorrecte. [Font: Pròpia. Nova 2.1]

9.2. Proves de solubilitat

Les proves de solubilitat es realitzen amb les sis sals que s'han estudiat: bromur de potassi, bromur de sodi, clorur de potassi, clorur de sodi, nitrat de potassi i nitrat de sodi. A través del microscopi òptic es comprova que les sis sal són aptes per formar part de la interfase de la tricapa, ja que són insolubles en acetonitril i solubles en aigua.

A continuació es mostren els resultats obtinguts amb el clorur de sodi, la sal escollida gràcies que els seus cristalls són els més apreciats i de mida més desitjable. A l'Annex A es poden observar els resultats amb les altres cinc sals.

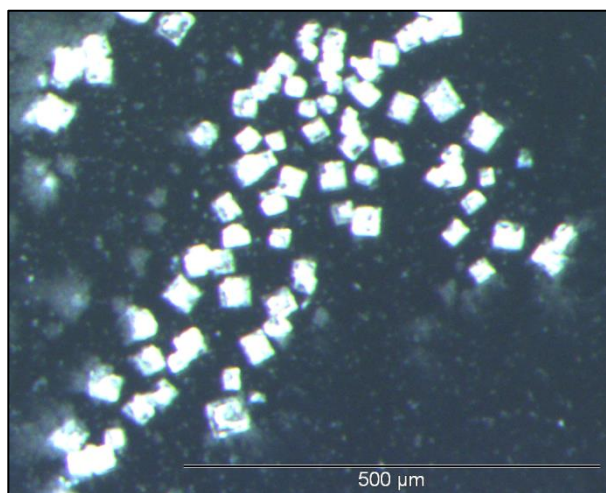


Figura 44.- Cristalls de clorur de sodi. [Font: Pròpia. Microscopi òptic]

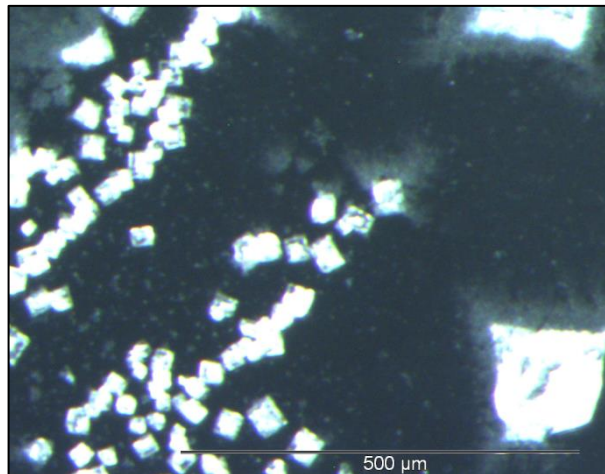


Figura 45.- Cristalls de clorur de sodi submergits en acetonitril. [Font: Pròpia. Microscopi òptic]

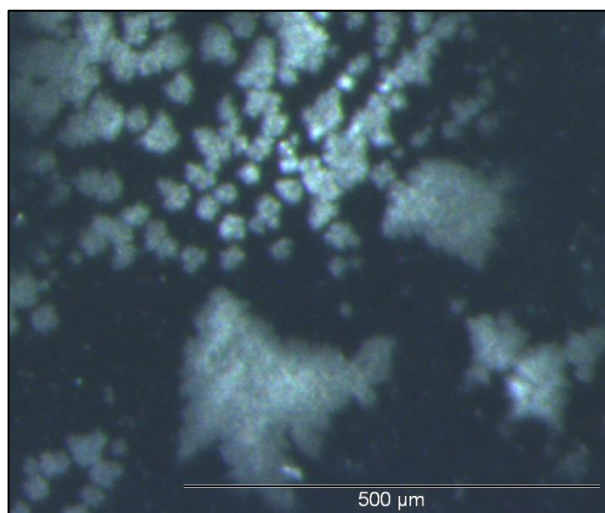


Figura 46.- Cristalls de clorur de sodi submergits en aigua. [Font: Pròpia. Microscopi òptic]

9.3. Estudi de l'electroactivitat, estabilitat elèctrica i resistència elèctrica

A continuació es mostren els resultats obtinguts amb les dues tècniques de caracterització i les condicions de treball citades i explicades en el punts anteriors.

9.3.1. Cronopotenciometria

Tal i com s'ha explicat en l'apartat 8.3, es realitzen les proves de resistència elèctrica amb les condicions de treball comentades amb el sistema de tricapa. Els cronopotenciogrames ens mostren la resistència que té una mostra al pas de corrent. A continuació es mostren els diferents cronopotenciogrames:

En les Figura 47 i Figura 48 es mostren els gràfics de les mostres amb bromur de potassi i clorur de sodi com a sal de la interfase respectivament, amb un corrent de pas de 1 mA. En els dos gràfics hi ha presència d'un blanc (color verd), tricapa amb nanobuits (color blau) i tricapa sense nanobuits (color vermell).

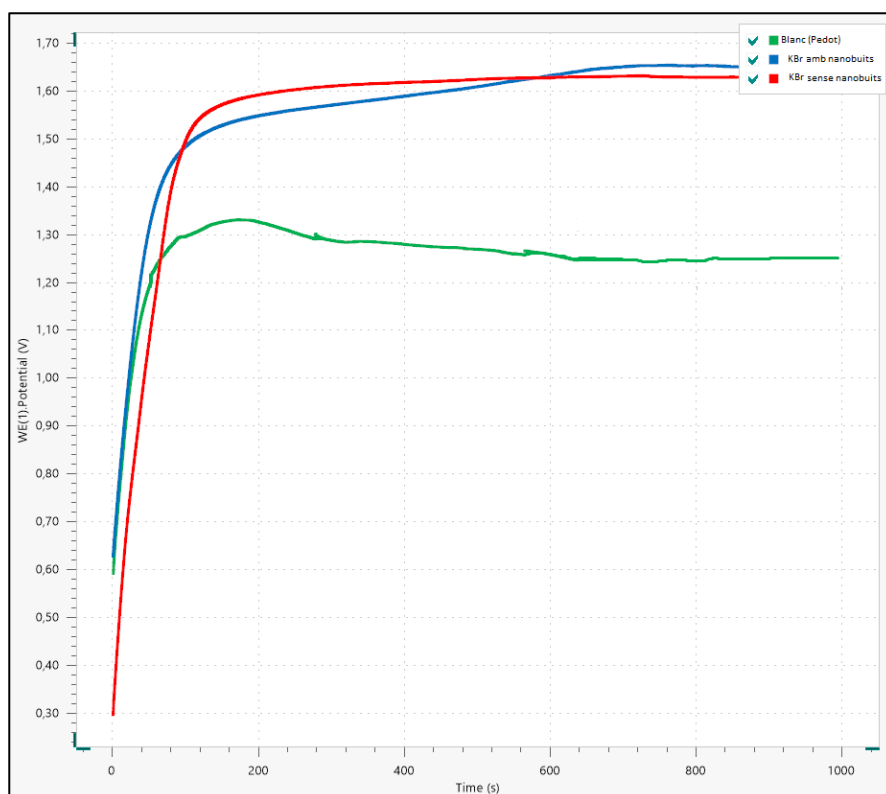


Figura 47.- Cronopotenciograma de les mostres amb KBr amb un corrent de 1 mA. [Font: Pròpia. Nova 2.1].

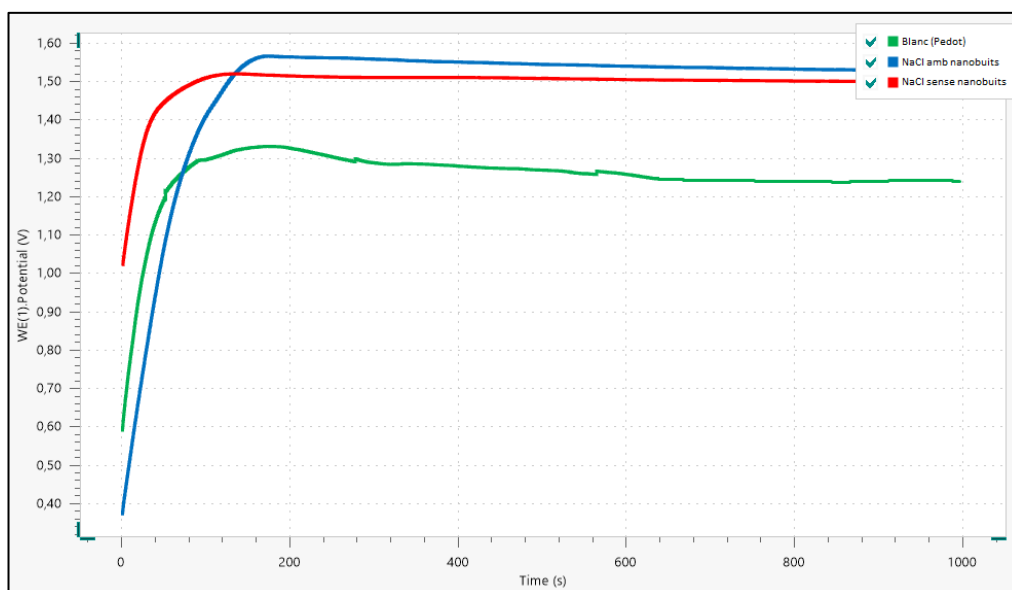


Figura 48.- Cronopotenciograma de les mostres amb NaCl amb un corrent de 1 mA. [Font: Pròpia. Nova 2.1].

Es pot observar que les dues sals s'estabilitzen i resisteixen el pas de corrent al llarg del temps, fet que indica que la sal de la interfase és indiferent i qualsevol d'elles poden ser viables en futures aplicacions. Es pot observar que el sistema tricapa, tant el que conté sal com el que no, presenta un bon comportament elèctric, observant-se la capacitat de microcondensador que fan.

La Figura 49 mostra els dos gràfics anteriorment explicats per tal de poder-los comparar. Es comprova que el clorur de sodi dona menys resistència al pas de corrent i, com a conseqüència es podria considerar una sal més apropiada.

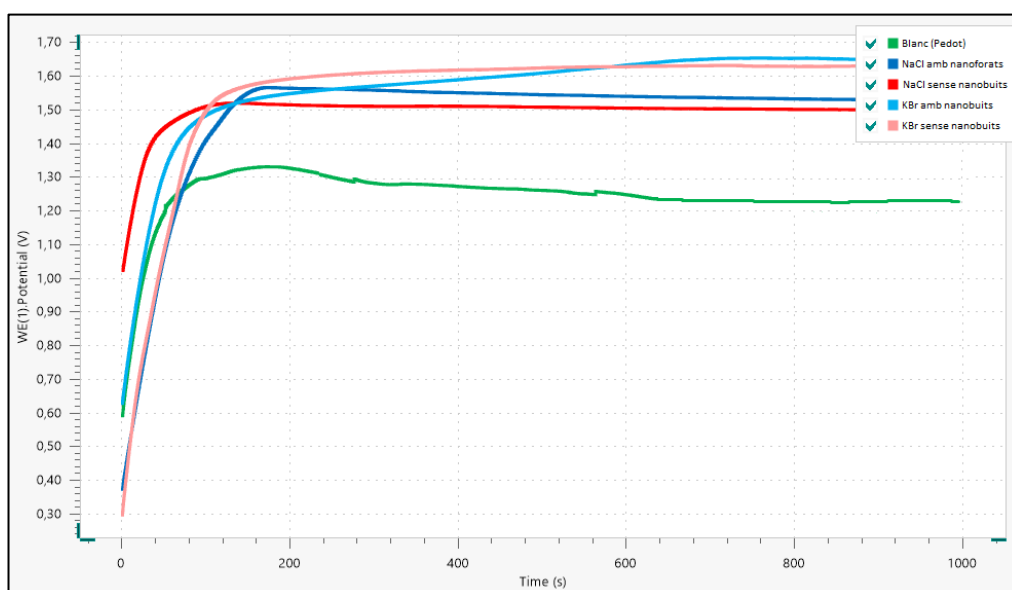


Figura 49.- Cronopotenciograma de les mostres amb NaCl i KBr amb un corrent de 1 mA amb nanobuits i sense nanobuits. [Font: Pròpia. Nova 2.1].

La següent taula mostra un resum amb els valors dels voltatge que adquireixen les mostres.

Taula 19.- Resultats de la cronopotenciometria a 1 mA.

Tipus de mostra	Sal de la interfase	Valor de voltatge [V]
Blanc	--	1,300 – 1,260
Mostra amb nanoforats	NaCl	1,545 – 1,520
Mostra amb nanoforats	KBr	1,520 – 1,640
Mostra sense nanoforats	NaCl	1,505 – 1,500
Mostra sense nanoforats	KBr	1,600 – 1,630

Observant els resultats es pot apreciar que la diferència entre les mostres amb nanoforats respecte a les que no en contenen és molt petita; aquests valors no són suficientment grans per concretar que una sal sigui millor que l'altra; a més a més, en ambdós casos les mostres sense nanoforats donen una resistència lleugerament millor respecte les que en tenen, per aquest motiu amb altres proves es pot arribar a comprovar si aquest fet es manté o no.

Cal aclarir que les dues sals treballades tenen un radi molecular diferents, el clorur de sodi és menor al del bromur de potassi, per tant, els nanoforats formats seran diferents entre elles; en el cas del KBr es generen nanoforats més gran que amb el NaCl, tot i així, el clorur de sodi com que forma una capa homogènia de cristalls molt regulars forma forats més petits però amb major quantitat; això afavoreix que les dues sals s'igualin comparant els dos aspectes.

Els assajos realitzats amb les diferents sals han mostrat una lleugera millorar de les propietats elèctriques del PEDOT, a més a més s'obté una alteració morfològica que fa augmentar la seva resistència a la polarització i, probablement, la seva resistència com a material; aquest últim fet, s'ha de comprovar amb assajos de ciclovoltamperometria.

Els següents gràfics corresponen a sistemes amb el clorur de sodi com a sal de la interfase on s'aplica diferents valor d'intensitat de corrent creixent amb l'objectiu de comprovar com responen les diferents mostres al pas de corrent i observar si es polaritzen.

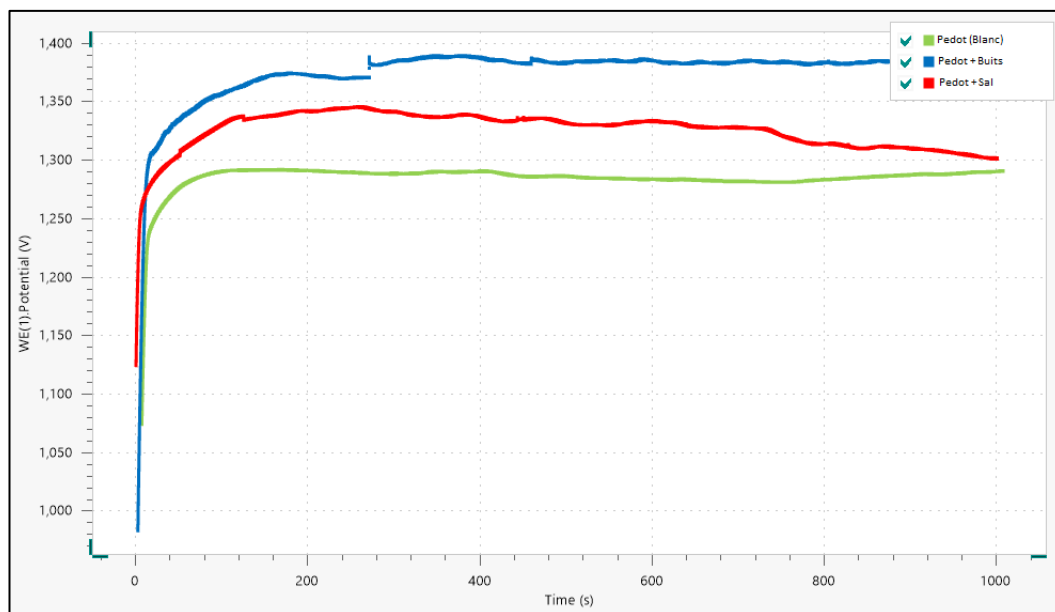


Figura 50.- Cronopotenciograma de les mostres amb NaCl amb un corrent de 2 mA. [Font: Pròpia. Nova 2.1].

La Figura 50 correspon a les mostres amb un corrent de 2 mA, es pot apreciar que el blanc s'estabilitza amb el temps, mentre que el sistema de tricapa sense nanobuits no es manté estable i el que conté nanobuits no resisteix en pas de corrent.

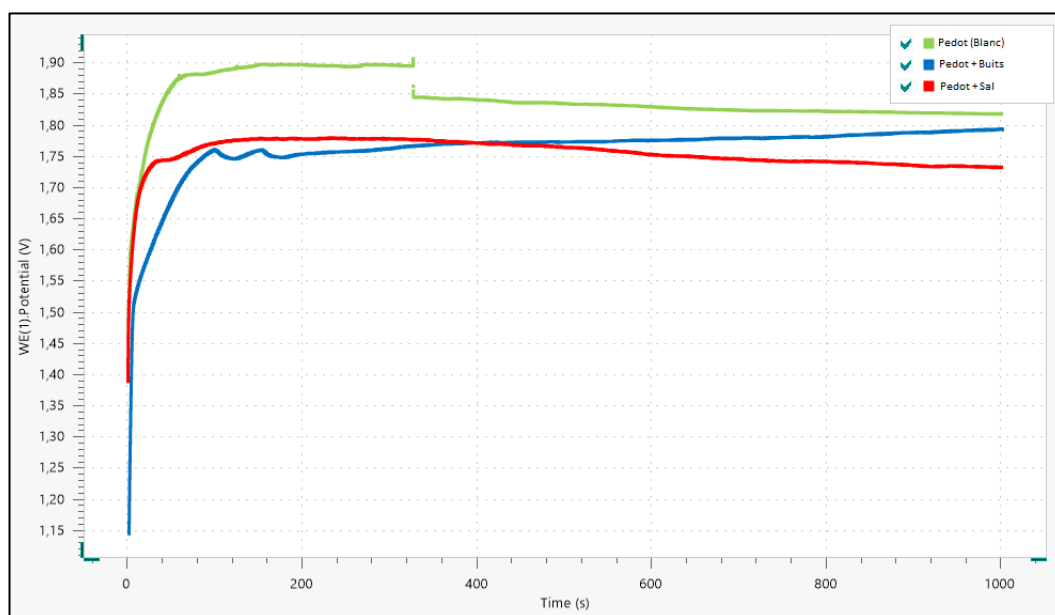


Figura 51.- Cronopotenciograma de les mostres amb NaCl amb un corrent de 5 mA. [Font: Pròpia. Nova 2.1].

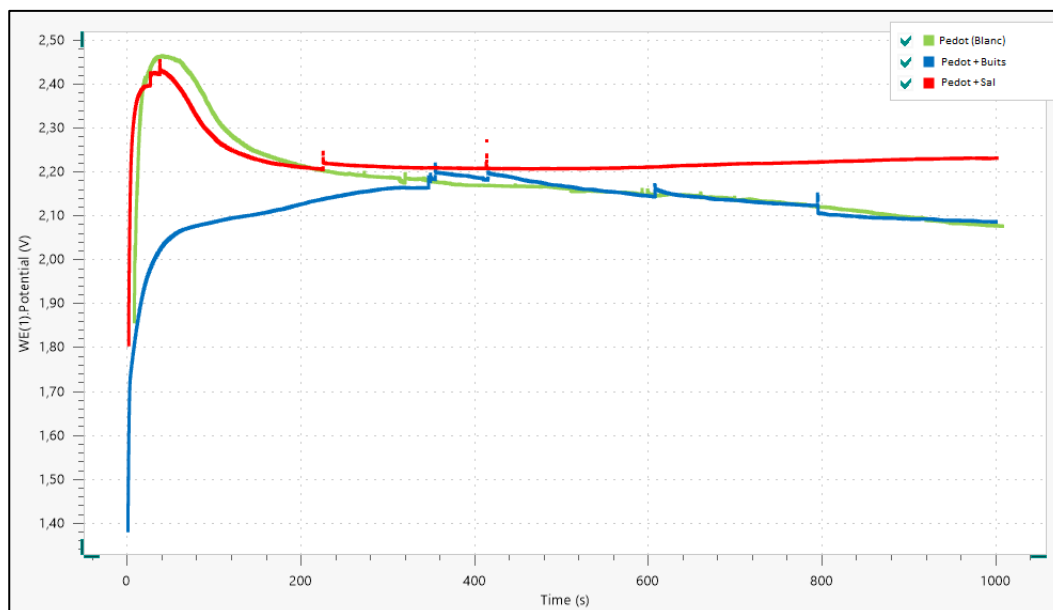


Figura 52.- Cronopotenciograma de les mostres amb NaCl amb un corrent de 10 mA. [Font: Pròpia. Nova 2.1].

En les Figura 51 i Figura 52 corresponen a les mostres amb un pas de corrents de 5 i 10 mA respectivament, es comprova que en cap dels dos casos les mostres es mantenen estables i resisteixen el pas de corrent. Per tant es corrobora que aquests valors de corrent són massa elevats.

Els següents potenciograms mostren els resultats explicats anteriorment separats en tipus de sistema, tricapa amb nanobuits, tricapa sense nanobuits i blanc. Es pot apreciar que el color blau correspon a 10 mA, el color taronja a 5 mA, el lila a 2 mA i el verd a 1 mA.

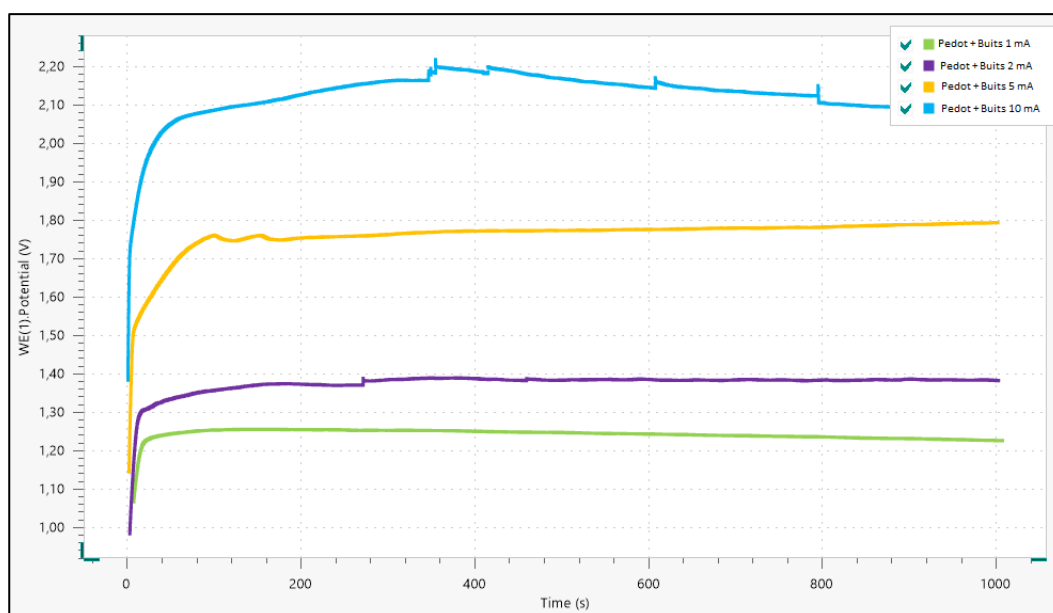


Figura 53.- Cronopotenciograma de les mostres amb NaCl a diferents corrents amb nanobuits. [Font: Pròpia. Nova 2.1].

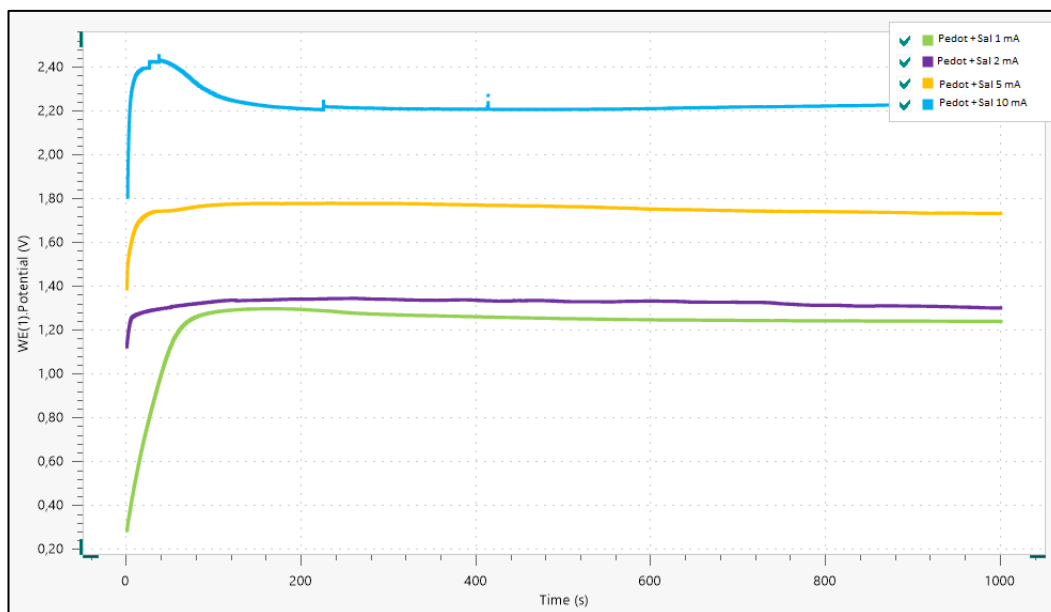


Figura 54.- Cronopotenciograma de les mostres amb NaCl a diferents corrents sense nanobuits. [Font: Pròpia. Nova 2.1].

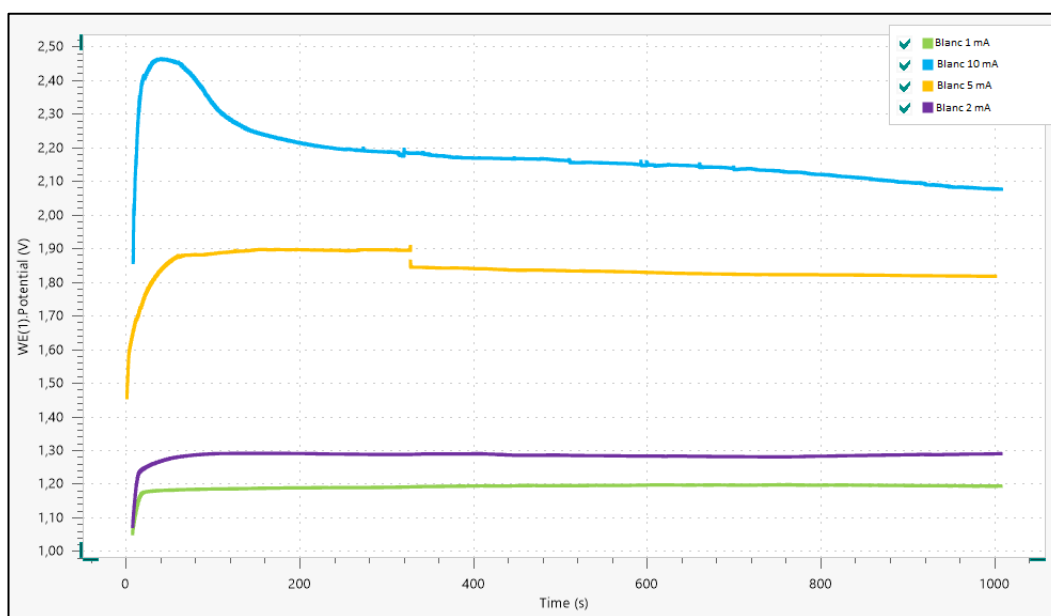


Figura 55.- Blanc a diferents corrents. [Font: Pròpia. Nova 2.1].

És important observar que en totes les figures anteriors el sistema tricapa resisteix la polarització millor que el PEDOT sol, en el cas de 10 mA la monocapa de PEDOT es polaritza a l'inici de l'assaig, mentre que, la tricapa amb nanoforats no presenta aquest comportament; aquest fet pot indicar que tant la sal com els nanobutis actuen de reforçament elèctric del PEDOT i augmenten la seva resistència a la polarització formant un material més robust.

9.3.2. Ciclovoltamperometria

Tal i com s'ha explicat en l'apartat 8.3, es realitzen les proves de resistència a cicles d'oxidació i reducció en els sistemes tricapa i les condicions de treballes comentades.

Per tal de poder comparar els diferents resultats obtinguts es calcula el valor del LEA (*Loss of electrostability*) que indica la pèrdua de càrrega de la mostra, per tant, interessa que el valor més baix de LEA sigui el valor del blanc, seguit de la mostra amb nanoforats i, per últim, la mostra sense nanofarats. Per calcular el LEA es segueix la següent equació:

$$LEA [\%] = \frac{\Delta Q}{Q_2} \cdot 100 = \frac{Q_2 - Q_{50}}{Q_2} \cdot 100 \quad (\text{Equació 5})$$

Tot i així, gràficament també es pot observar diferències en les mostres, ja que aquelles que tinguin l'amplada del cicle de reducció més estreta seran les que donin una millor resposta elèctrica, significa que la mostra resisteix millor sotmesa a esforços de reducció i oxidació.

En les següent figures es mostren les ciclovoltamperometries de dos blancs, un d'ells (Figura 56) amb un voltatge aplicat de -0,5 a 1,6 V, l'altre (Figura 57) amb un voltatge de -0,5 a 1,8 V. Aquest experiment es realitza per comprovar si augmentant el voltatge aplicat s'obté una millor resposta de la mostra.

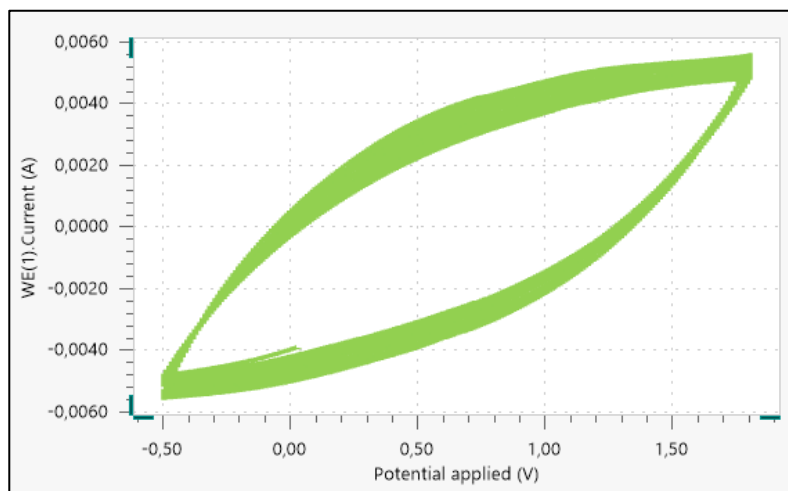


Figura 56.- Ciclovoltamperometria del blanc de -0,5 a 1,6 V. [Font: Pròpia. Nova 2.1].

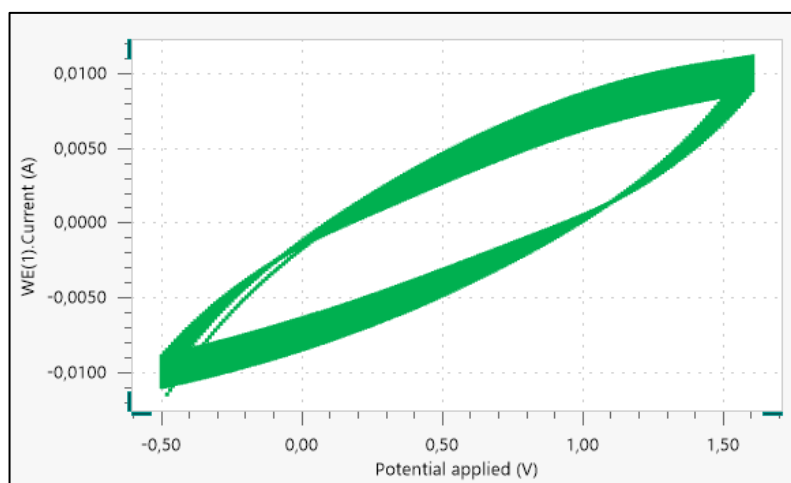


Figura 57.- Ciclovoltamperometria del blanc de -0,5 a 1,8 V. [Font: Pròpia. Nova 2.1].

Observant gràficament es pot apreciar que la Figura 56 permet obtenir un resultat lleugerament més acceptable ja que l'amplada del cicle de reducció és més estreta que la de la Figura 57; tot i així, per acabar-ho d'assegurar s'obté el valor del LEA amb un 18,86 % per la primera mostra i un 26,75 % per la segona; aquest fet ens indica que per molt que s'augmenti el potencial aplicat no permet que obtenir mostres amb millor resistència, tot el contrari, al augmentar el potencial les mostres es veuen més afectades.

Les Figura 58 i Figura 59 permeten comparar els resultats obtinguts en les ciclovoltamperometries de NaCl amb nanoforats i sense nanoforats. Es compararan els valors del segon cicle en un voltatge de 1,8 V.

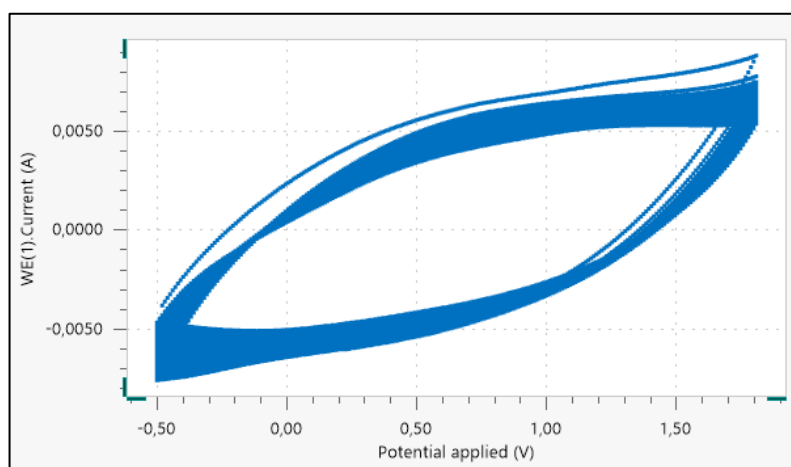


Figura 58.- Ciclovoltamperometria amb NaCl a la interfase amb nanoforats. [Font: Pròpia. Nova 2.1].

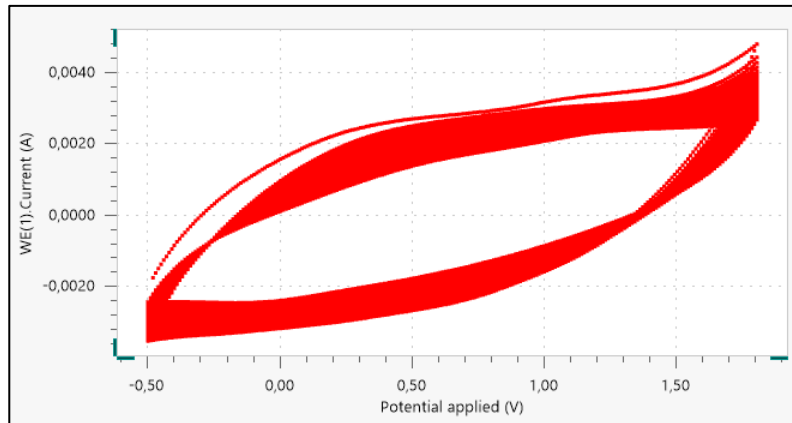


Figura 59.- Ciclovoltamperometria amb NaCl a la interfase sense nanoforats. [Font: Pròpia. Nova 2.1].

En aquest cas comparant els dos gràfics no es pot apreciar gaire diferència entre les dues mostres de la mateixa manera que, comprant els valors del LEA s'obté per la primera mostra un 29,32 % i, per la segona un 38,14 %; en aquest cas, sí que es pot considerar que la mostra amb nanoforats permet obtenir una millora respecte la mostra que no en té.

A continuació a les Figura 60 i Figura 61 es compararan els resultats obtinguts en les ciclovoltamperometries de KBr amb nanoforats i sense nanoforats. En aquest cas es compararan els valors del segon cicle a un voltatge de 1,8 V.

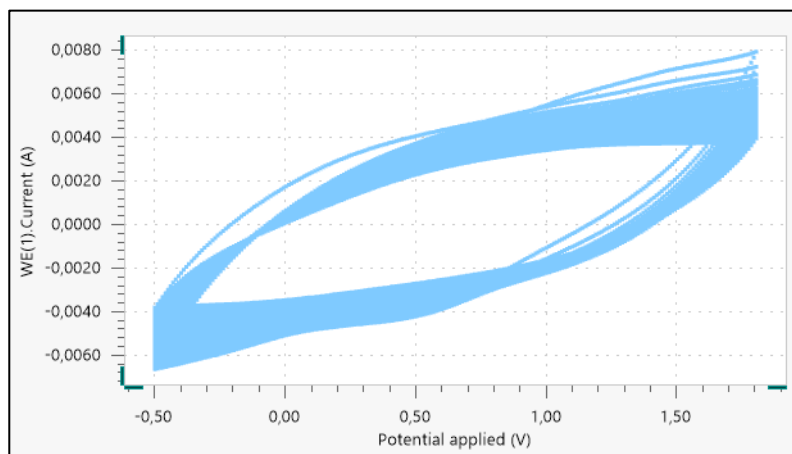


Figura 60.- Ciclovoltamperometria amb KBr a la interfase amb nanoforats. [Font: Pròpia. Nova 2.1].

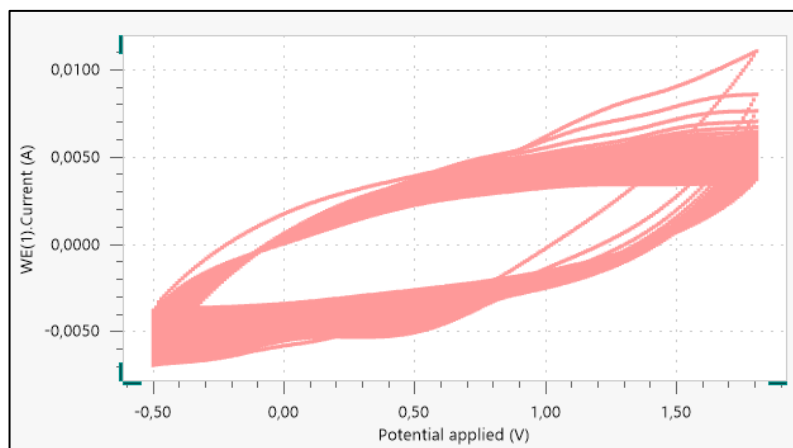


Figura 61.- Ciclovoltamperometria amb KBr a la interfase sense nanoforats. [Font: Pròpia. Nova 2.1].

En aquest cas comparant els dos gràfics, es pot apreciar una clara diferència entre ells, ja que el segon gràfic presenta un gruix més ampla en el cicle de reducció a causa d'una pèrdua de càrrega elevada en especial durant els primers cicles.

Observant el valor del LEA s'obté per la primera mostra un 43,56 % i, per la segona un 53,20 %; aquest fet concorda amb els gràfics obtinguts.

La següent figura mostra els diferents valors del LEA obtinguts per tal de comparar-los entre ells.

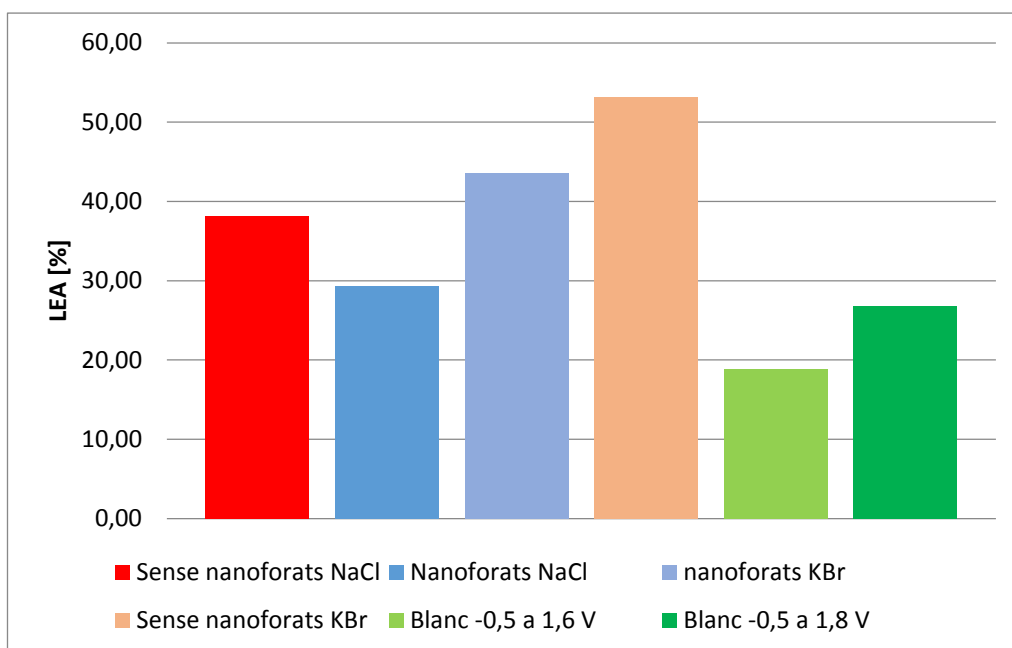


Figura 62.- Resum dels valors de LEA obtinguts. [Font: Pròpia].

Es pot concloure que les mostres que contenen nanoforats presenten una millora respecte les mostres sense nanoforats, ja que tenen una pèrdua de càrrega més petita i per tant significa que resisteixen el pas de corrent millor.

Tot i que les mostres amb nanoforats no presenten una millora de l'estabilitat respecte el PEDOT sol, en el cas del NaCl s'obté una LEA inferior al 30% per la mostra amb nanoforats; aquest fet indica que es pot seguir treballant per procurar reduir-lo encara més en futurs estudis.

9.4. Anàlisi morfològica

En aquest punt, s'exposen els resultats obtinguts tant en AFM com en SEM, de forma que s'obtingui la valoració morfològica dels diferents sistemes esmentats en l'apartat 8.4.

9.4.1. Microscopi per forces atòmiques (AFM)

Les micrografies AFM permeten representar la superfície de les mostres en tres dimensions. A continuació es mostren els resultats obtinguts:

Les Figura 63 i Figura 64 representen la superfície d'un film de PEDOT amb una finestra de 20 x 20 micres. Es tracta d'un tall transversal on es pot apreciar la gran rugositat del film; conté una mitja de 0,5 μm de rugositat i un desnivell màxim de 3,2 μm .

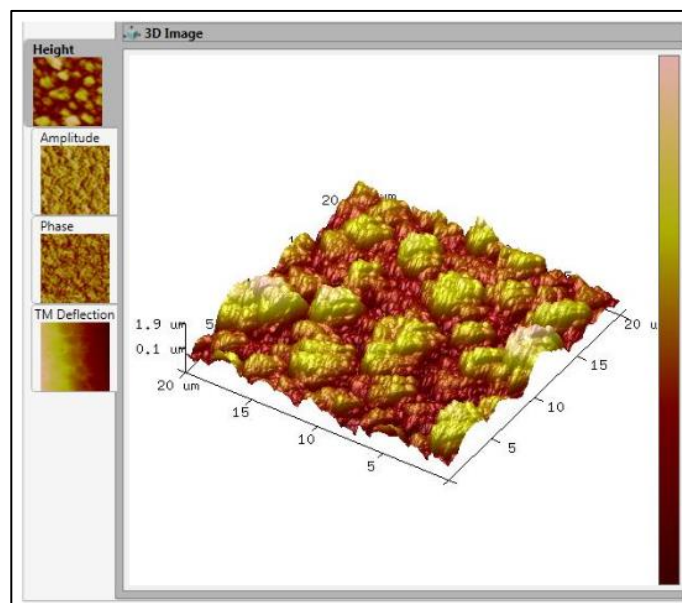


Figura 63.- Representació de la superfície d'un film de PEDOT en 3D.

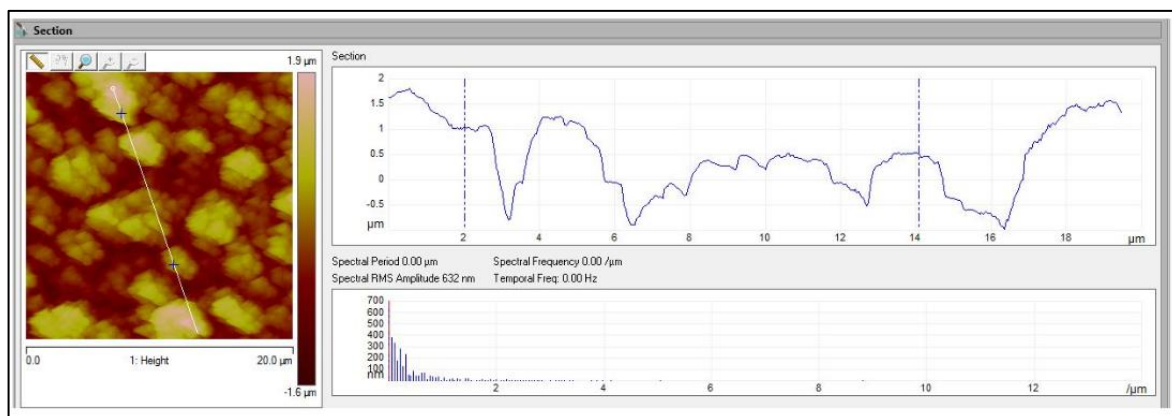


Figura 64.- Tall transversal de la superfície d'un film de PEDOT.

Cal afegir, que el fet que la rugositat sigui tant elevada dificulta molt la detecció de cristalls a través d'aquesta tècnica, ja que per tal d'obtenir un escanejat eficaç i vàlid es necessita una base ferma i plana, amb el mínim de rugositat.

Les següents imatges mostren un microcub de clorur de sodi sobre la superfície de PEDOT. Tot i així, es van obtenir a través d'explorar una zona limítrof del film amb molt poca espessor de PEDOT, això afavoreix a que sigui plana, ja que és l'única manera de determinar les dimensions dels cristalls.

La Figura 65.- **Representació d'un cristall de clorur de sodi en 3D.** 65 correspon en una imatge en tres dimensions mentre que la Figura 66 mostra un tall transversal amb el que es poden obtenir dades del cristall de clorur de sodi com són l'alçada i la base, amb 3,8 μm i 4,7 μm, respectivament.

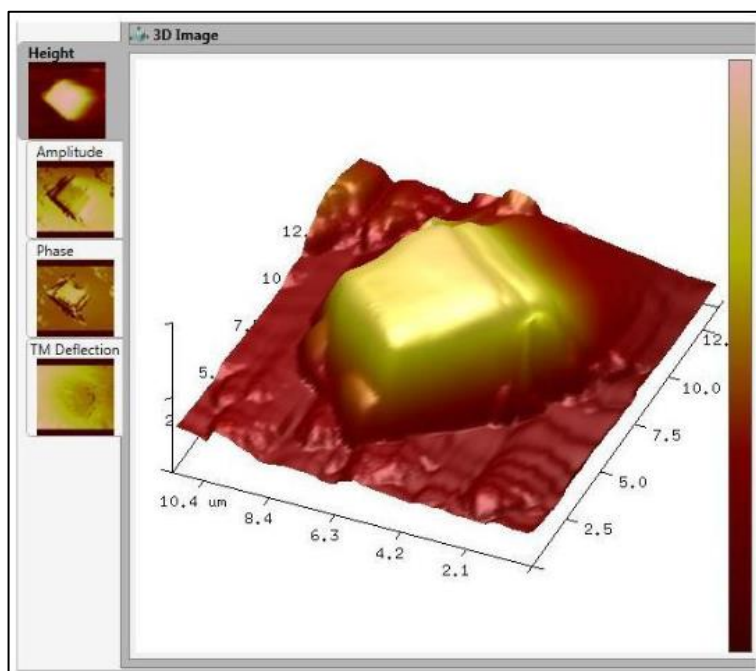


Figura 65.- Representació d'un cristall de clorur de sodi en 3D.

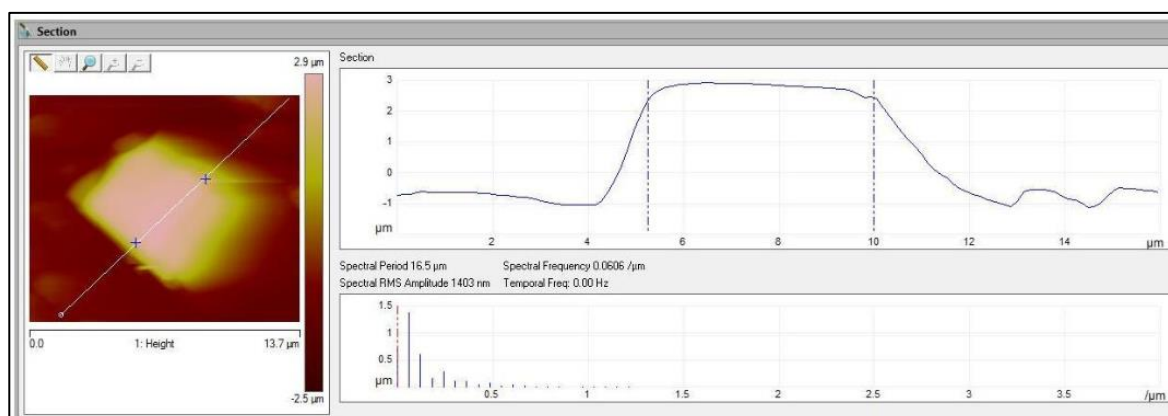


Figura 66.- Tall transversal d'un cristall de clorur de sodi.

En la següent imatge es pot apreciar el contorn del cristall.

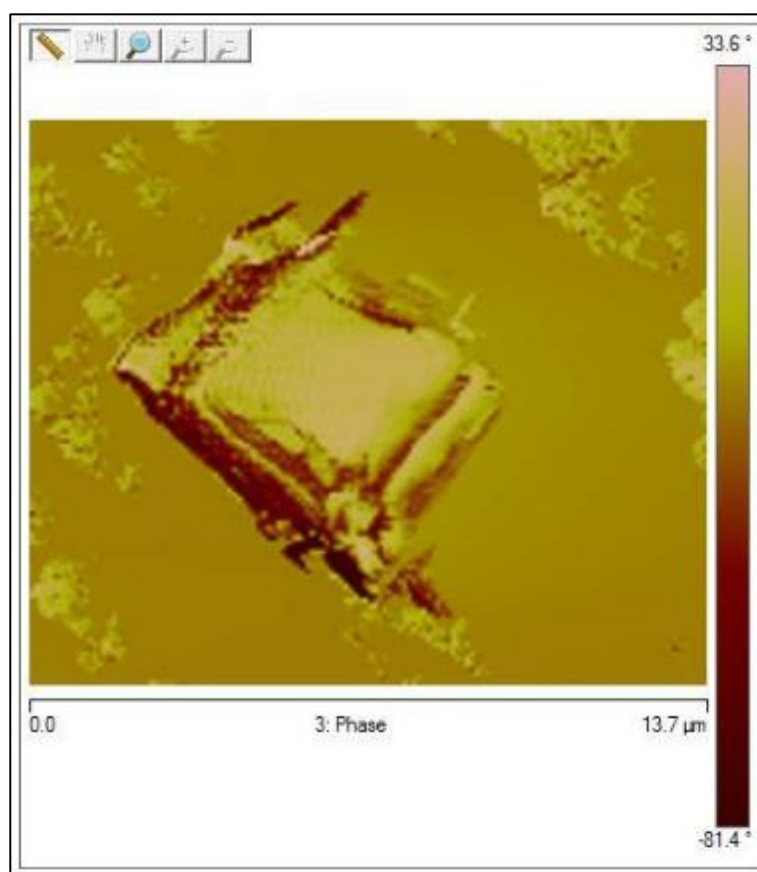


Figura 67.- Contorn d'un cristall de clorur de sodi.

9.4.2. Microscopi electrònic de mostreig (SEM)

S'ha efectuat micrografies SEM dels quatre sistemes esmentats per tal de poder veure si els cristalls de sal s'encapsulen entre les capes de PEDOT.

A continuació es mostren els resultats obtinguts, a l'Annex B es recullen altres imatges dels mateixos sistemes.

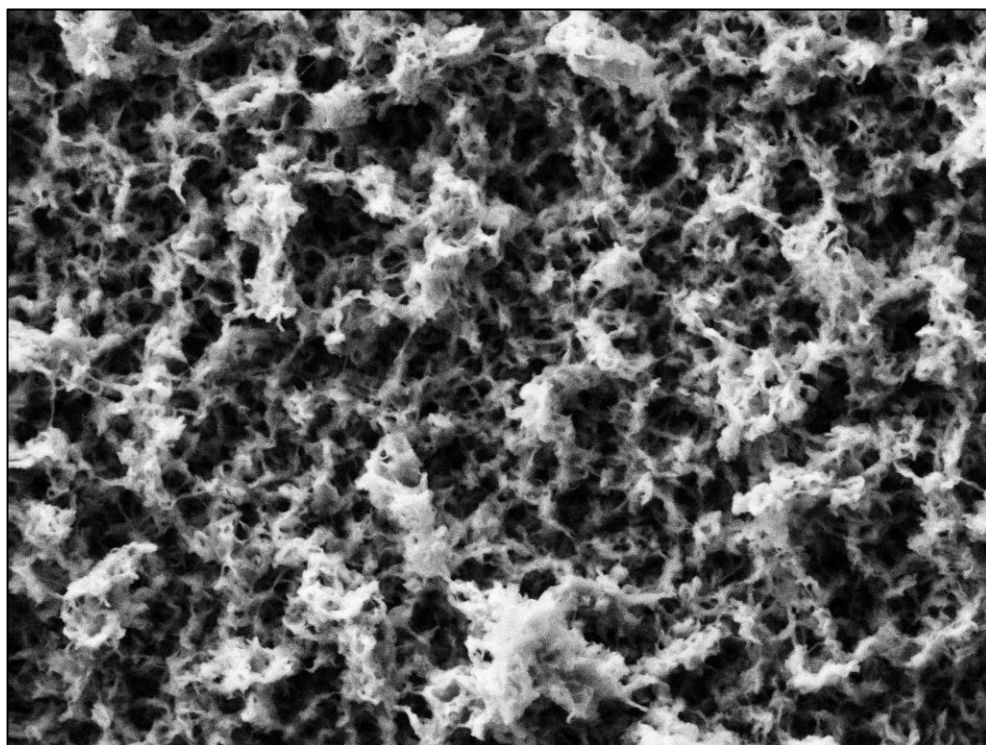


Figura 68.- Micrografia SEM de la capa de PEDOT.

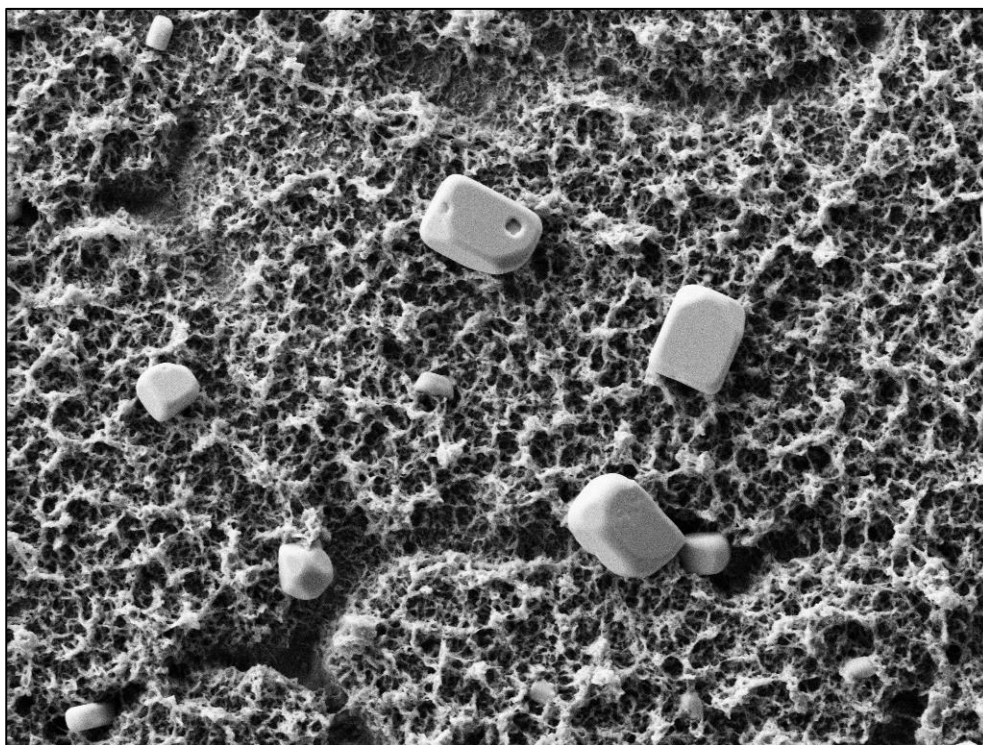


Figura 69.- Micrografia SEM de la capa de PEDOT i el clorur de sodi.

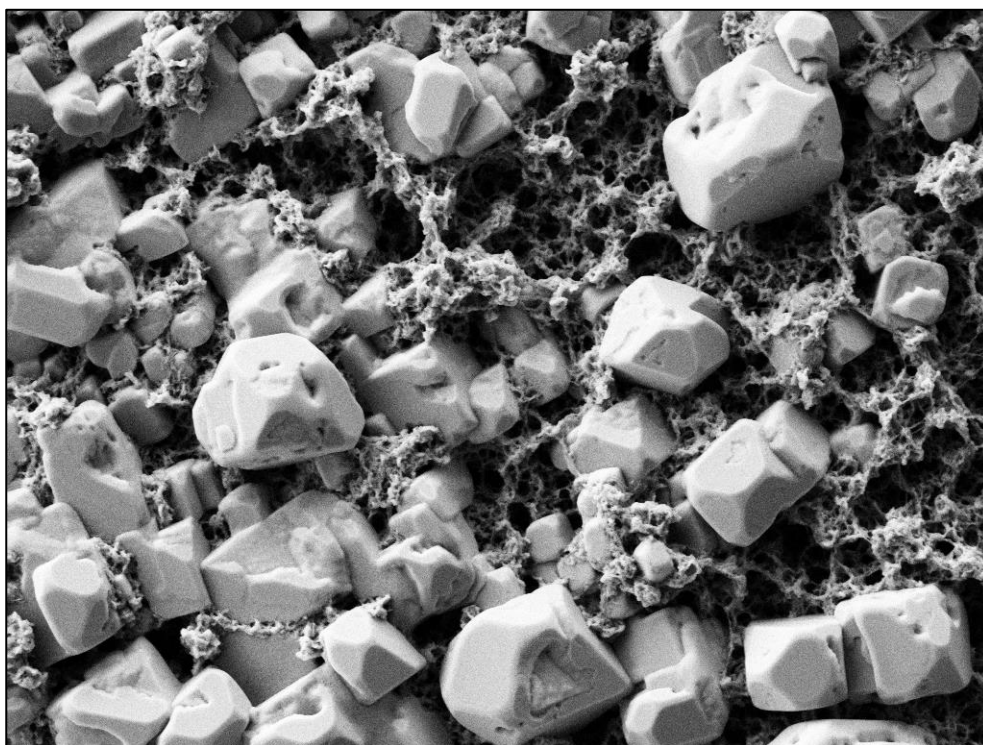


Figura 70.- Micrografia SEM de la tricapa sense nanobuits.

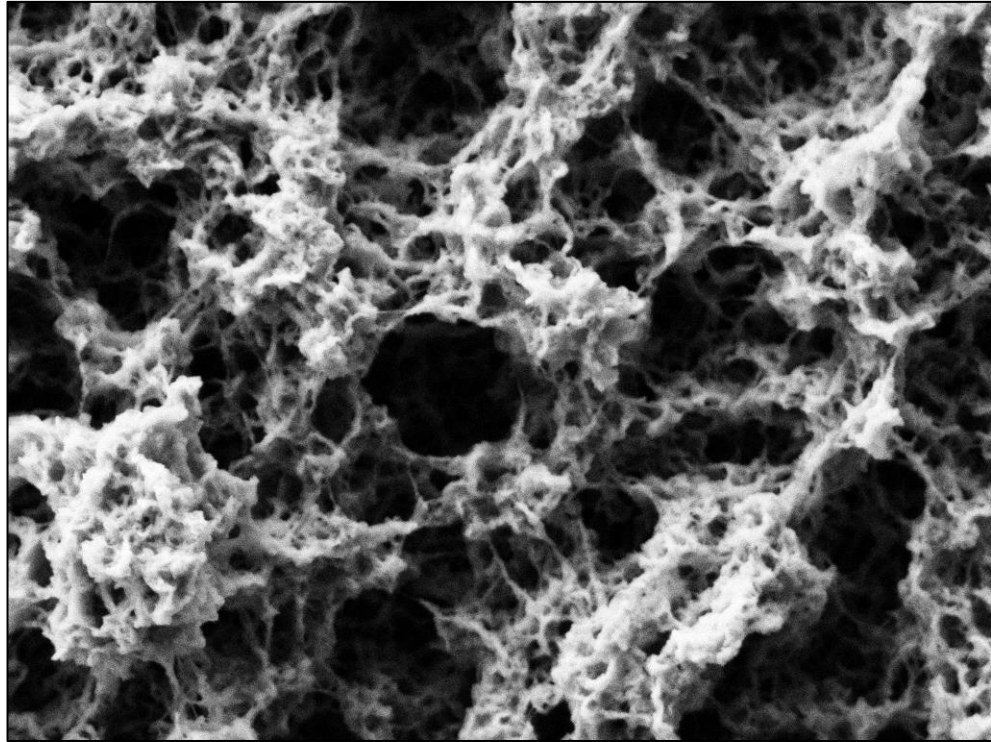


Figura 71.- Micrografia SEM de la tricapa amb nanobuits.



10. Anàlisi del impacte ambiental

En aquest apartat s'expliquen quin és el impacte ambiental que poden provocar els reactius emprats en aquest projecte i com gestionar els residus generats.

10.1. Recuperació de reactius

Els diferents reactius emprats durant la part experimentals s'han de classificar i separar segons la seva composició. La següent taula es mostra on cal dipositar-los.

Taula 20.- Eliminació de reactius.

Reactiu	Dipòsit
Electròlit	Solucions clorades
Acetona	Solucions no clorades
Etanol	Solucions no clorades
Acetonitril	Solucions no clorades
Dissolució de nitrat de sodi	Solucions no clorades
Dissolució de bromur de sodi	Solucions no clorades
Dissolució de nitrat de potassi	Solucions no clorades
Dissolució de bromur de potassi	Solucions no clorades
Dissolució de clorur de potassi	Solucions clorades
Dissolució de clorur de sodi	Solucions clorades

10.2. Reciclatge del polímer

El polímer generat és orgànic, cosa que suposa un avantatge respecte a altres polímers ja que la seva degradació és molt més simple. El millor mètode d'eliminació és la incineració controlada amb recollida de fums de forma que les restes d'òxids i sofre que quedin es puguin dipositar en un abocador controlat.

Conclusions

Una vegada s'han dut a terme tots els objectius del projecte s'han analitzat els resultats obtinguts i hem pogut arribar a les següents conclusions:

Per l'estudi de les síntesis de monocapes podem concloure que:

- La preparació prèvia de neteja i muntatge de cel·la és un punt molt important i cal tenir-lo molt present per tal d'obtenir una bona deposició del polímer i poder evitar errors en els resultats.
- S'han pogut preparar amb èxit sistemes tricapa amb una capa intermèdia de nanobuits, tal i com s'ha corroborat amb l'estudi morfològic per SEM. En el procés s'ha aconseguit dipositar una capa homogènia de sals inorgàniques, encapsular aquesta capa i després eliminar la capa de sal soluble per dissolució de les sals emprades. La morfologia de cadascuna de les etapes s'ha seguit per microscòpia òptica, per AFM i per SEM.

En el cas de l'estudi de la solubilitat:

- Les sis sals estudiades són aptes per formar part de la interfase del polímer ja que cap d'elles és soluble en acetonitril i en canvi, totes són solubles en aigua.
- De totes les sals estudiades la que dona una proporció de cristalls millor, és a dir, suficientment grans i abundants és el clorur de sodi. Per la seva disponibilitat, baix cost i baixa toxicitat, s'ha seleccionat com a sal de treball per futurs estudis d'aquests sistemes.

A través dels resultats obtinguts en les cronopotenciogrames podem dir:

- Les dues sals emprades en l'anàlisi d'electroactivitat, estabilitat i resistència elèctrica, clorur de sodi i bromur de potassi, s'estabilitzen i perduren estables en el temps, per tant, qualsevol d'elles pot formar part del film.
- En ambdós casos dona millors resultats els films que no contenen nanobuits, tot i així, les diferències respecte el que en tenen són molt petites, per tant és necessari realitzar altres proves elèctriques per poder determinar l'eficàcia dels nanoforats.
- Independentment de totes les diferències entre els films, aquestes no són determinants a l'hora de triar una de les dues sals per a la capa intermèdia. Caldria, en estudis futurs, provar diferents configuracions de la capa intermèdia per millorar el comportament elèctric del material.

- Al comprovar amb diferents valors de corrent el blanc, es corrobora que l'únic valor que permet obtenir un resultat favorable en la resistència elèctrica que es mantingui estable correspon a 1 mA.
- S'observa que les tricapes amb nanoforats presenten una marcada resistència a la polarització, si es compara amb el PEDOT. La presència de nanoforats a la capa intermèdia fa que el sistema sigui més robust, per tant, en futurs estudis caldria treballar amb aquesta configuració per millorar la seva resposta elèctrica.

En les ciclovoltamperometries podem concloure que:

- Els valors dels LEA permeten veure una millora entre les mostres que contenen nanoforats respecte les que no en contenen, en especial en les mostres que contenen clorur de sodi a la interfase. Per tant es pot concloure que les mostres amb nanoforats presenten una millora elèctrica.
- Comparant els resultats amb el blanc, es comprova que el fet d'augmentar el potencial aplicat no provoca millores en la mostra, i que el fet que el potencial màxim sigui de 1,8 V no permet obtenir una millor resposta elèctrica a la resistència dels cicles d'oxidació i reducció.
- En futurs estudis s'hauria de comprovar si el fet d'ajustar el voltatge aplicat fins a 1,6 V permetria incrementar la diferència entre el valor dels LEA de les diferents mostres ja que es sotmetria les mostres a voltatges més baixos.

En l'estudi morfològic podem dir:

- El PEDOT és un polímer molt rugós, aquest fet dificulta molt l'anàlisi morfològica per AFM. Tot i així, es pot apreciar la microestructura del cristall de clorur de sodi.
- Les micrografies SEM han permès veure l'estructura morfològica dels quatre sistemes estudiats. A més a més, també han permès corroborar l'encapsulament de la sal a l'interior del film així com, la formació de nanobuits en ser submergits en aigua. Per tant es pot donar com a vàlid el film per futures aplicacions.

Un cop enumerades les conclusions obtingudes en tots els estudis realitzar es pot afirmar que morfològicament el film pot servir per futures aplicacions ja que la formació de nanobuits és suficientment abundants. Tot i així, la resposta elèctrica dels films amb nanobuits no és superior a la dels films sense nanobuits, aquest fet comporta que en un futur s'haguessin de realitzar més proves amb diferents condicions de treball per comprovar si pot arribar a existir alguna diferència entre elles.

Pressupost

En aquest apartat es fa la descripció econòmica del projecte, està dividida en diferents apartats com són el material fungible, el cost dels reactius, material amortitzable, lloguer d'espais i mà d'obra.

Val a dir que els preus del material fungible i el cost dels reactius s'han obtingut dels proveïdors oficials.

La Taula 21 mostra el cost del material fungible, que correspon a aquell instrumental que s'ha hagut de comprar específicament per la realització del projecte. De la mateixa manera, la Taula 22 mostra el cost dels diferents reactius emprats.

Taula 21.- Cost del material fungible.

Descripció	Unitats	€/unitat	Cost Total [€]
Borollador	2	100	200,00
Capsa de plàstic	2	1	2,00
Cel·la electrolítica	2	1000	2000,00
Contra-elèctrode	10	2	20,00
Elèctrode de referència	1	250	250,00
Elèctrode de treball	10	1,5	15,00
Embut Alemany	1	18,23	18,23
Espàtula	1	3,32	3,32
Gradeta	1	10,21	10,21
Guants	1	2,36	2,36
Matràs aforat de 50 mL	10	14,94	149,40
Parafilm	1	36,5	36,50

Descripció	Unitats	€/unitat	Cost Total [€]
Pesa-Substàncies	4	20,14	80,56
Pinça	1	3,98	3,98
Pinces de fusta	1	1	1,00
Pipeta Pasteur	1	10,29	10,29
Tubs d'assaig	8	0,95	7,60
Vas de precipitats 100mL	3	8,5	25,50
Vas de precipitats 250mL	1	8,95	8,95
Xumet	5	0,9	4,50
TOTAL sense IVA (21%)			2849,40
TOTAL amb IVA (21%)			3447,77

Taula 22.- Cost dels reactius.

Descripció	Quantitat/Unitat	Unitats	€/unitat	Cost Total [€]
Acetona	5 L	1	81,00	81,00
Acetonitril	2,5 L	3	121,10	363,30
Bromur de Potassi	500 g	1	36,10	36,10
Bromur de Sodi	500 g	1	46,44	46,44
Clorur de Potassi	500 g	1	18,69	18,69
Clorur de Sodi	100 g	1	39,30	39,30
EDOT	10 g	1	92,40	92,40
Etanol	5 L	1	49,40	49,40

Descripció	Quantitat	Unitats	€/unitat	Cost Total [€]
Nitrat de Potassi	500 g	1	23,77	23,77
Nitrat de Sodi	500 g	1	27,23	27,23
Perclorat de Liti	50 g	1	205,00	205,00
	TOTAL sense IVA (21%)			1078,63
	TOTAL amb IVA (21%)			1305,14

A continuació, es troba el material amortitzable, és a dir, aquell material necessària per la realització del projecte però amb un temps de vida superior al del projecte que són 6 mesos.

Per realitzar el càlcul del cost total s'ha utilitzat (Equació 6).

$$\text{Amortització} = \frac{\text{Preu de l'equip}}{\text{Anys d'amortització}} \cdot \text{Temps de projecte} \quad (\text{Equació 6})$$

Taula 23.- Cost de material amortitzable.

Descripció	Unitat	€/unitat	Anys amortització	Amortització [€/unitat]	Cost total [€]	Mesos Projecte
Potenciostat	1	5000	10	250,00	250,00	6
Balança analítica	1	1500	10	75,00	75,00	
Ordinador	1	800	6	66,67	66,67	
Software Nova 2.1	1	2000	10	100,00	100,00	
TOTAL sense IVA (21%)					491,67	
TOTAL amb IVA (21%)					594,92	

Les Taula 24, Taula 25 i Taula 26 mostren els diferents costos corresponents a despeses que no són de materials, reactius ni aparells.

En el cas del cost de lloguer d'espai es contempla el cost total del lloguer del laboratori, on s'inclou la llum, aigua, el cost de les bombones de nitrogen i aire comprimit.

Taula 24.- Cost lloguer d'espais.

Descripció	Mesos	Preu [€/mes]	Cost total [€]
Lloguer laboratori	6	300	1800,00
TOTAL sense IVA (21%)			1800,00
TOTAL amb IVA (21%)			2178,00

Taula 25.- Cost dels serveis externs.

Serveis externs	Sessions	Preu [€/sessió]	Cost total [€]
Microscopi òptic	3	6	18
AFM	2	23,75	47,50
SEM	1	106,74	106,74
TOTAL sense IVA (21%)			172,24
TOTAL amb IVA (21%)			208,41

Taula 26.- Cost despeses tècniques.

Descripció	Hores	Preu [€/hores]	Cost total [€]
Tècnic del laboratori	600	25	15000
TOTAL amb IVA (21%)			15000

El cost total del projecte es veu reflectit a la següent taula, on es contempla un 10 % per imprevistos.

Taula 27.- Cost total del projecte.

Descripció	Cost total [€]
Material fungible	3447,77
Reactius	1305,14
Material amortitzable	594,92
Lloguer d'espais	2178,00
Serveis externs	208,41
Despeses tècniques	15000,00
Cost Total	24963,71
Imprevistos (10%)	2496,37
TOTAL amb IVA (21%)	27460,08

El cost total d'aquest projecte amb IVA i imprevistos inclosos correspon a 27.460,08 €.

Bibliografia

A continuació hi ha un llistat de la diferent bibliografia utilitzada al llarg de la realització d'aquest projecte.

Referències bibliogràfiques

- [1] Young, R. J. *Introduction to Polymers*, Boca Ratón: 2011, p. 3-18
- [2] Callister, William D. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales 2*, Editorial Reverté: 1996, p. 462-523
- [3] Sánchez Batanero, P., *Química electroanalítica Fundamentos y aplicaciones*. Madrid: Alhambra, 1981
- [4] Posudievsky, O.Y. et al., *Structure and electronic properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrene sulfonate) prepared under ultrasonic irradiation*. *Synthetic Metals*. Vol. 195, 2014 p. 335-339.
- [5] Sigma-Aldrich *PEDOT:PSS | Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) 2.2-2.6% in H2O, (high-conductivity grade)*. [en línia]. [Consulta: 6 d'abril 2017]. Disponible a: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/655201?lang=es®ion=ES>.
- [6] 100cia Química - Temario Química 2º Bac. *Las sustancias metálicas, La teoría de bandas*. [en línia]. [Consulta: 8 març 2017]. Disponible a: <http://www.100ciaquimica.net/temas/tema4/punto5c.htm>.
- [7] Marisela Choy M. *Polimeros conductores como alternativa tecnológica en la protección de nuestro ambiente*. Vasa, 2008.
- [8] Otero, T.F. *Polimeros Conductores: Sintesis, Propiedades Y Aplicaciones Electroquimicas*. Revista Iberoamericana de Polímeros. Vol. 4, núm. 4, 2003, p. 1-32.
- [9] Facultad de Ingeniería, *Electroquímica experimental*. Universitat d'Urou.
- [10] Vedharathinam, V., *Electroanalytical Techniques (chronoamperometry/ chronocoulometry)*. Universitat d'Ohio, 2011.

- [11] Amemiya, S., 2007. *Potentiometric Ion-Selective Electrodes*. Elsevier B.V. Handbook of electrochemistry
- [12] Singh, M.R. *Electrochemistry*. Elsevier B.V. Handbook of electrochemistry.
- [13] Enciclopedia.cat, *cronopotenciometria* [Consulta: 15 d'abril 2017]. Disponible a: <http://www.enciclopedia.cat/EC-GEC-0095156.xml>.
- [14] Quiroz Martínez, Raúl, *Determinación electroquímica del coeficiente de difusión*, Tesis final. Universitat Autònoma de l'Estat de Hidalgo. 2006.
- [15] Rey, C.C. *Propiedades de las lentes : Poder de resolución: Técnicas usadas para su uso*. Biología 2. p. 1-4.
- [16] Sahin, O. 2007. *An atomic force microscope tip designed to measure time-varying nanomechanical forces*. Nature Nanotechnology. 2007. Vol. 2, núm. 8, p. 507-514. ISSN 1748-3387.
- [17] Crespo, G.R., *Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) modos de operación y aplicaciones*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). 2013.
- [18] Departamento de Ciencias Químicas UNAB, *Microscopia Electrónica de Barrido con detector EDS (SEM-EDS)*, UNAB Universidad Autónoma de Bucaramanga. [Consulta: 21 maig 2017]. Disponible a: <http://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/informacion/fundamentos-teoricos/microscopia-electronica-de-barrido-con-detector-eds-sem-eds/>.
- [19] UPV Gestión. *Microscopia electronica de barrido (SEM)*. Universidad Politécnica de Valencia. [Consulta: 21 maig 2017]. Disponible a: <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753120normalc.html>
- [20] *La microscopía electrónica de barrido SEM (I) Concepto y usos*. [Consulta: 21 maig 2017]. Disponible a: <https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>.
- [21] *Microscopio Electrónico de Barrido*. [Consulta: 21 maig 2017]. Disponible a: http://www.cciqs.uaemex.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=81&Itemid=83.
- [22] Fichas FISQ | Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). [en línia]. [Consulta: 2 d'abril 2017]. Disponible a:

[http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.a82abc159115c8090128ca10060961ca/?vgn_extoid=4458908b51593110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD&do=Terminos&letraSel=E&subtipoFichaTecnica=.](http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.a82abc159115c8090128ca10060961ca/?vgn_extoid=4458908b51593110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD&do=Terminos&letraSel=E&subtipoFichaTecnica=)

- [23] Sigma-Aldrich, *Ficha de datos de Seguridad, 3,4-Ethylenedioxythiphen*, Sigma-Aldrich, 2017, núm. 1907, p. 1-7.
- [24] PanReac AppliChem, *Acetonitrilo (Reag. Ph. Eur) para anàlisis*, ACS, PanReac AppliChem, 2013, Ed.5.
- [25] Sigma-Aldrich, *Ficha de datos de seguridad, Lithium perchlorate*, Sigma-Aldrich, 2017, núm. 3050.
- [26] PanReac AppliChem, *Potasio Bromuro para anàlisis*, ACS, PanReac AppliChem, 2017, Ed.4.
- [27] Chemicals, M. i Kgaa, M., *Ficha de datos de Seguridad, Cloruro de potasio*, 2016. núm. 1907, p. 1-12.
- [28] PanReac AppliChem, *Potasio Nitrato sin antiapelmazante (Reag. Ph. Eur) para anàlisis*, ISO, PanReac AppliChem, 2014, Ed.5.
- [29] PanReac AppliChem, *Sodio Bromuro (BP. Ph. Eur) puro, grado farma*, PanReac AppliChem, 2013, Ed.7.
- [30] PanReac AppliChem, *Sodio Nitrato (Reag. Ph. Eur) para análisis*, ACS, ISO, PanReac AppliChem, 2017, Ed.5.
- [31] Eur, P. i Kgaa, M., *Ficha de Datos de Seguridad. Toxicology*. Vol. 2006, 2007 núm. 1907, p. 1-5.
- [32] No, R. i Kgaa, M., *Ficha de datos de Seguridad, etanol*, 2016. núm. 1907, p. 1-27.
- [33] Merck, *Ficha de datos de Seguridad, acetona*, Merck, 2016. núm. 1907, p. 1-24.
- [34] Linde, *Ficha de datos de Seguridad, nitrogeno*, Linde, 2015. p. 1-15
- [35] Barcelona Research Center in Multiscale Science and Engineering — UPC. *Focused Ion Beam*. Universitat Politècnica de Catalunya. [en línia]. [Consulta: 10 juliol 2017]. Disponible a: <http://multiscale.upc.edu/en/infrastructure/focused-ion-beam>.

Annex A . Microscòpia òptica

En aquest annex es recullen les imatges obtingudes amb microscòpia òptica de les cinc sals restant no mostrades en l'apartat 9.2

A1. Bromur de potassi

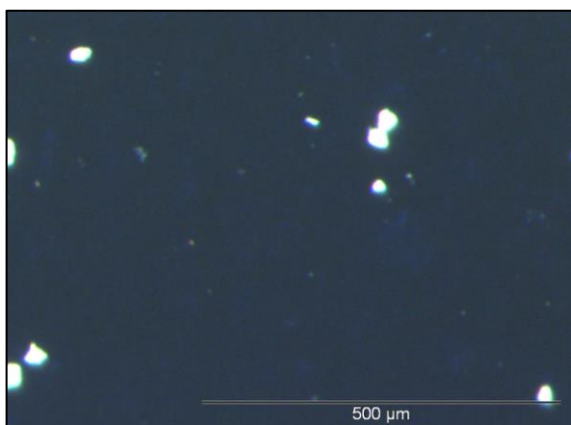


Figura 72.- Cristalls de KBr.

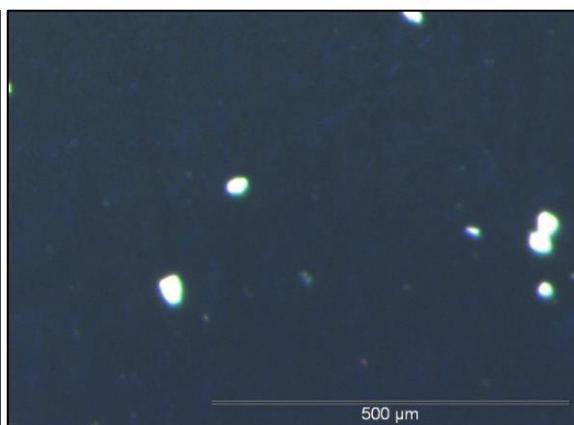


Figura 73.- Cristalls de KBr submergits en acetonitril.

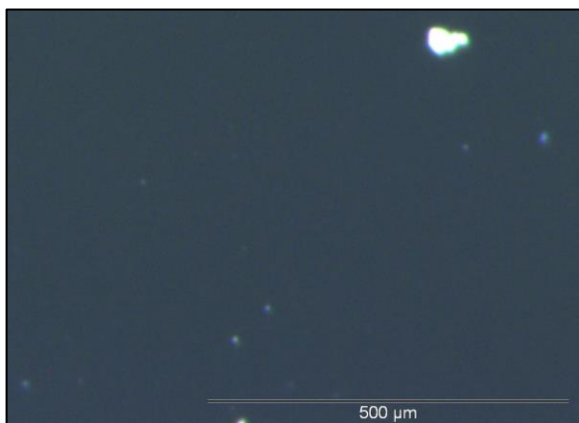


Figura 74.- Cristalls de KBr submergits en aigua.

A2. Clorur de potassi

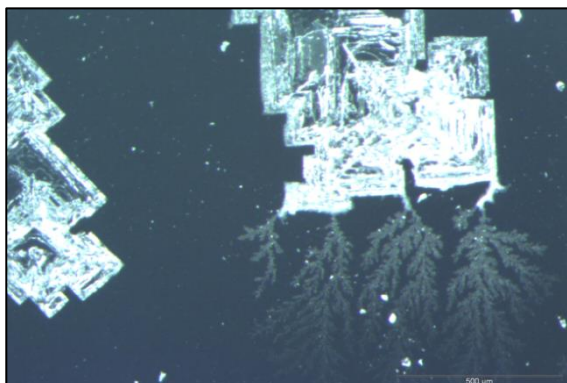


Figura 75.- Cristalls de KCl.

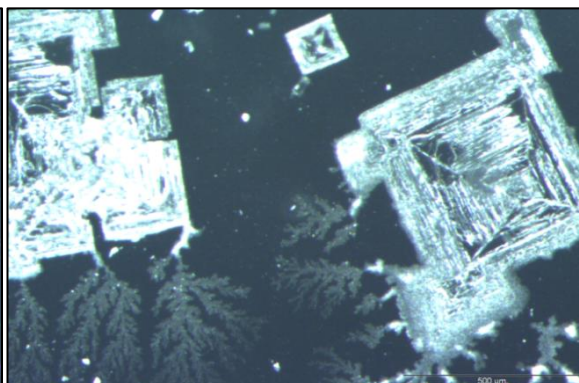


Figura 76.- Cristalls de KCl submergits en acetonitril.

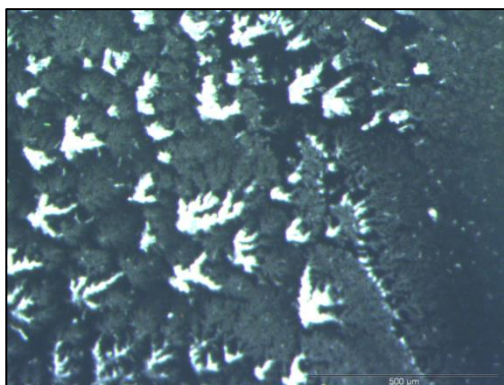


Figura 77.- Cristalls de KCl submergits en aigua.

A3. Nitrat de potassi

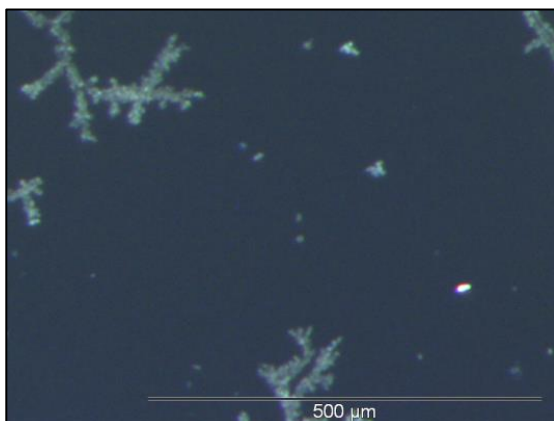


Figura 78.- Cristalls de KNO₃.

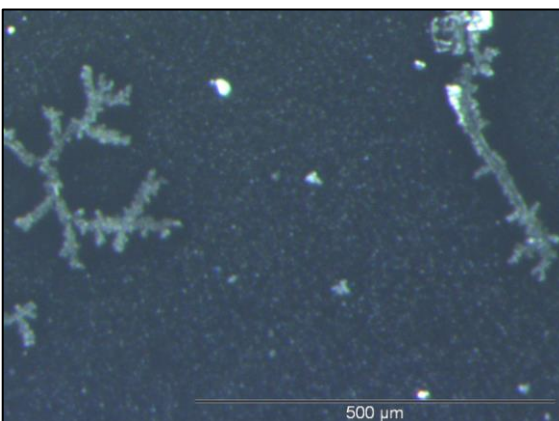


Figura 79.- Cristalls de KNO₃ submergits en acetonitril.

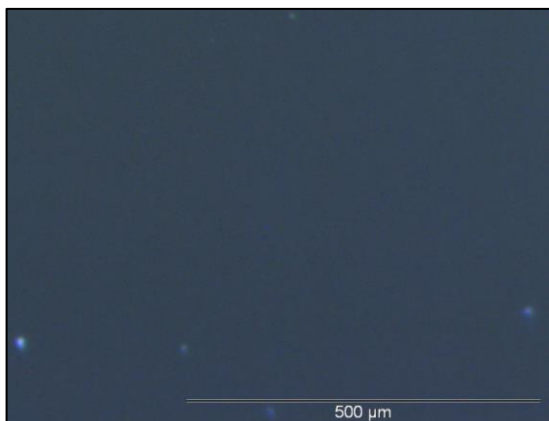


Figura 80.- Cristalls de KNO_3 submergits en aigua.

A4. Bromur de sodi

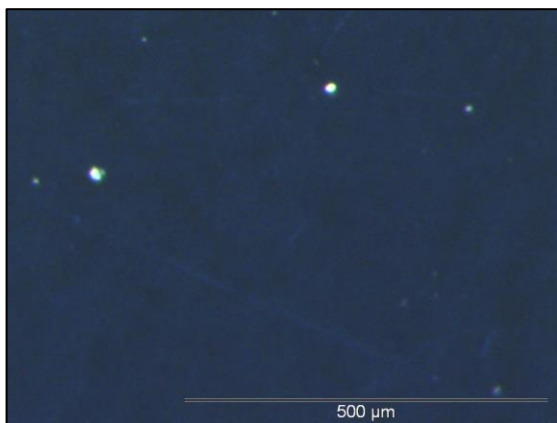


Figura 81.- Cristalls de NaBr.

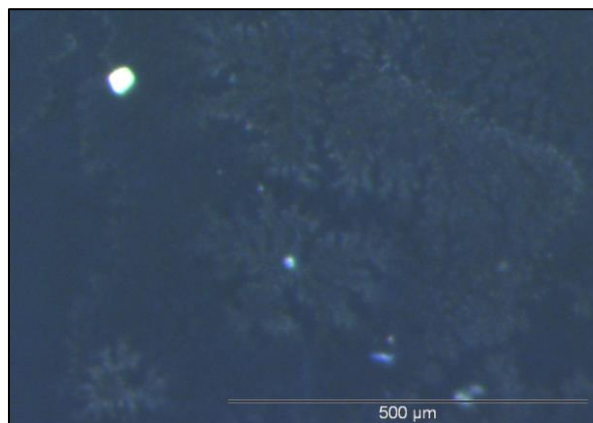


Figura 82.- Cristalls de NaBr submergits en acetonitril.

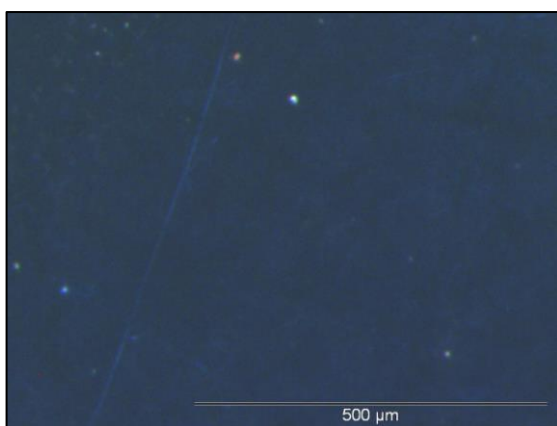


Figura 83.- Cristalls de NaBr submergits en aigua.

A5. Nitrat de sodi

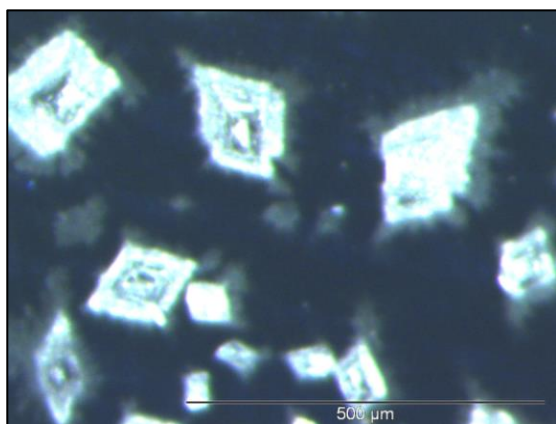


Figura 84.- Critalls de NaNO_3 .

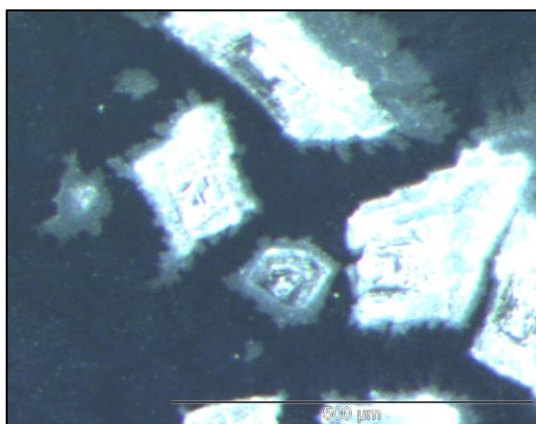


Figura 85.- Critalls de NaNO_3 submergits en acetonitril.

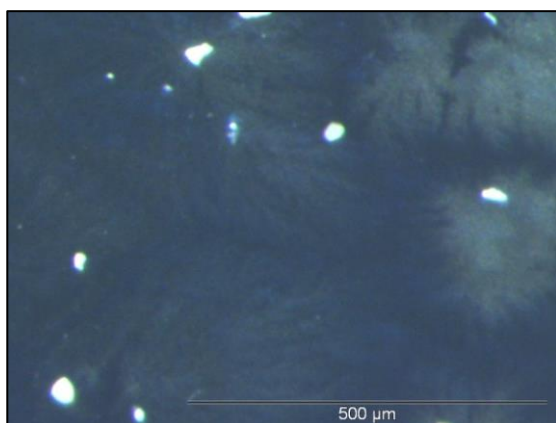
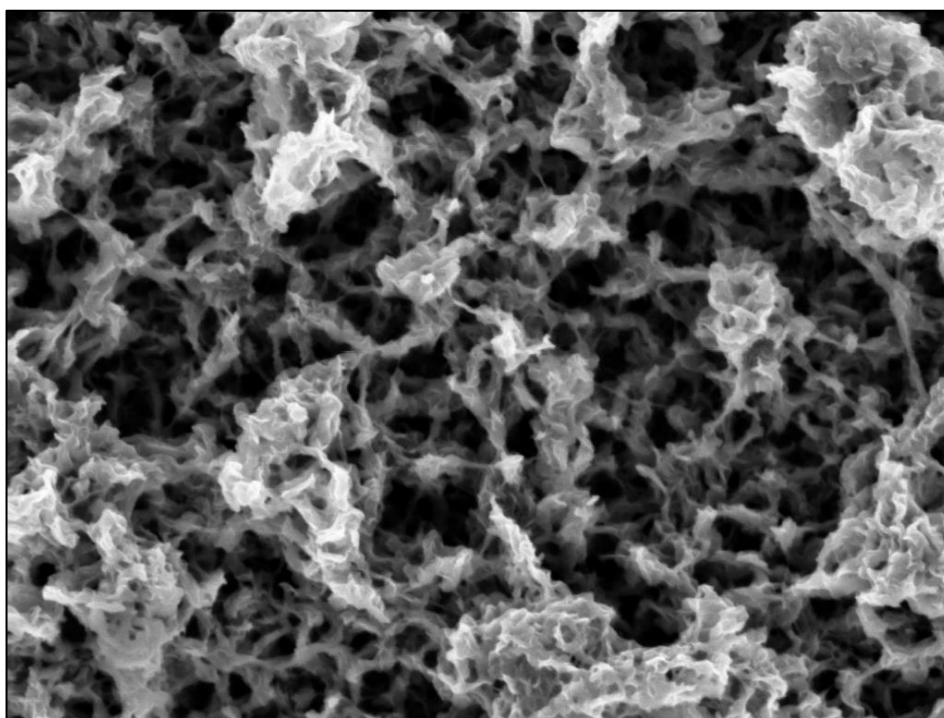


Figura 86.- Cristalls de NaNO_3 submergits en aigua.

Annex B . Micrografies SEM

En aquest annex es recullen les imatges obtingudes amb microscòpia electrònica dels sistemes mostrats en l'apartat 9.4.2

B1. PEDOT



***Figura 87.-** Micrografia SEM capa de PEDOT.*

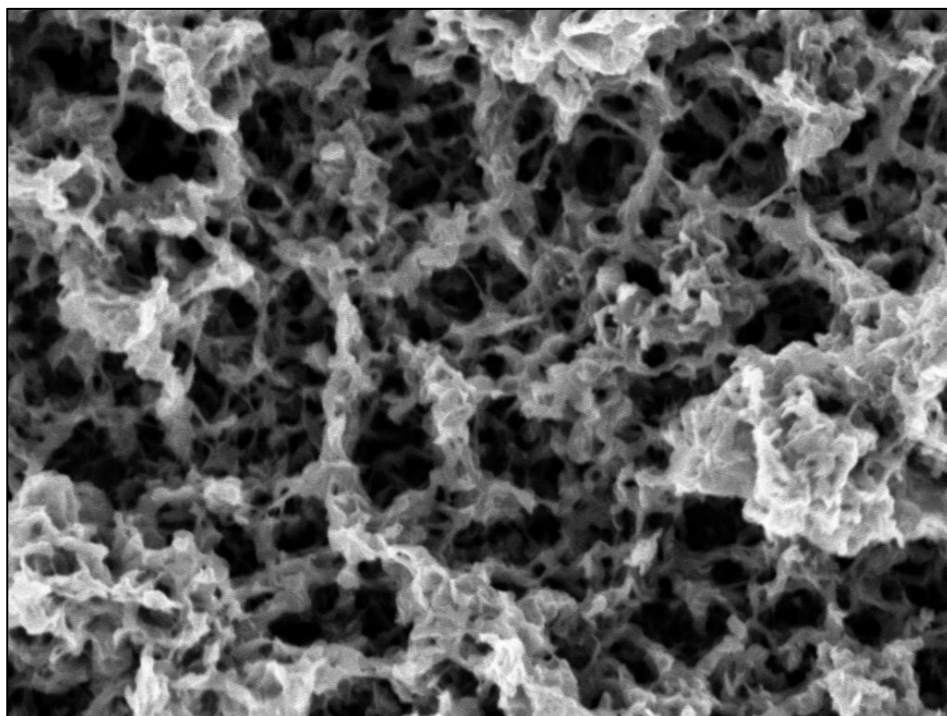


Figura 88.- Micrografia SEM capa de PEDOT.

B2. PEDOT + Sal

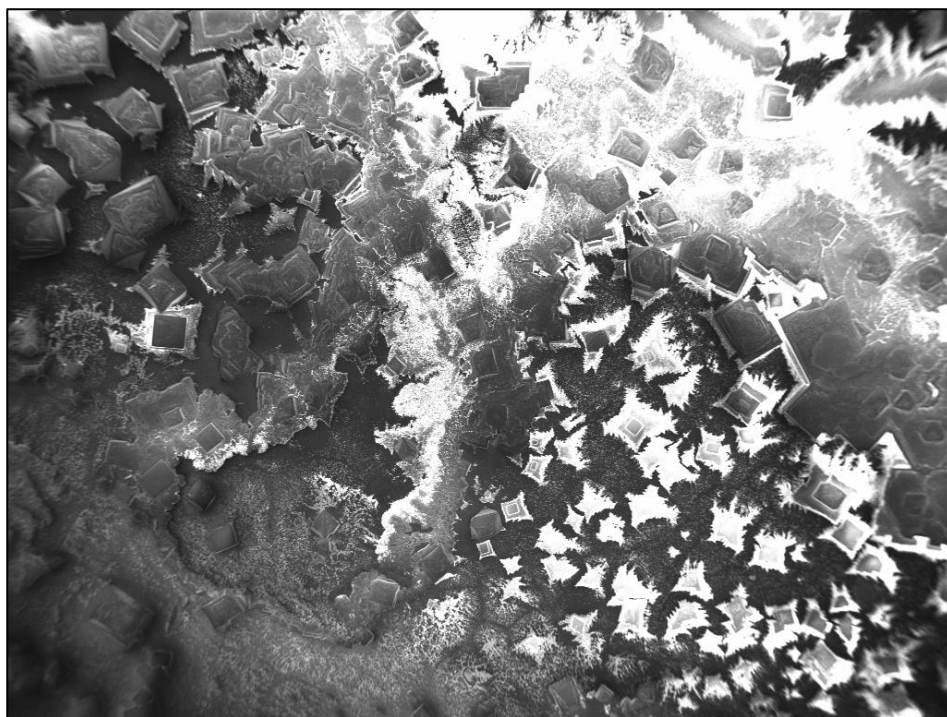


Figura 89.- Micrografia SEM capa de PEDOT i clorur de sodi.

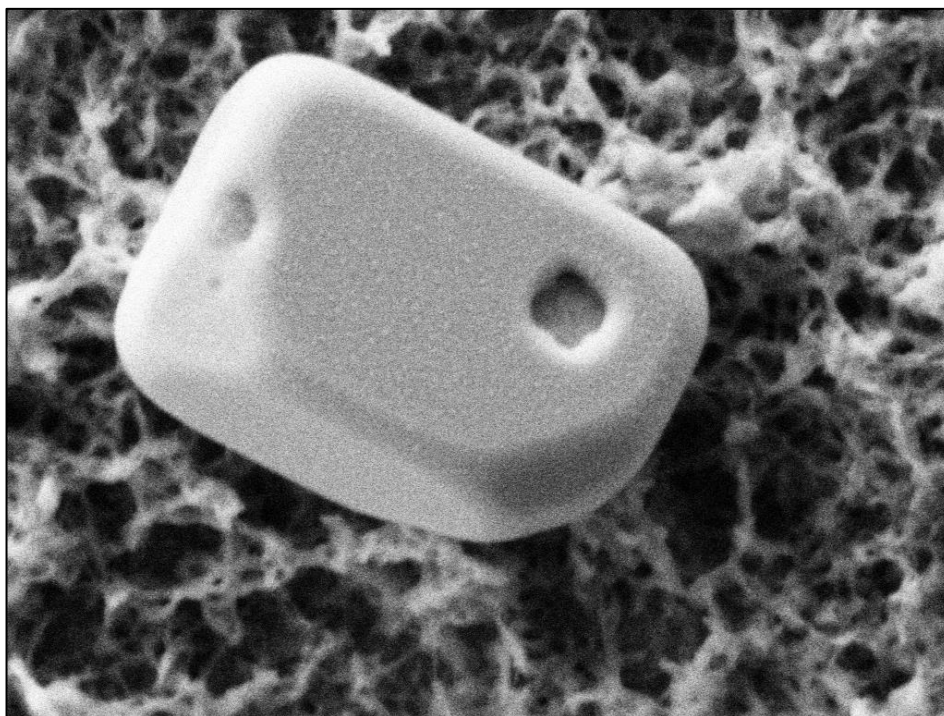


Figura 90.- Micrografia SEM capa de PEDOT i clorur de sodi.

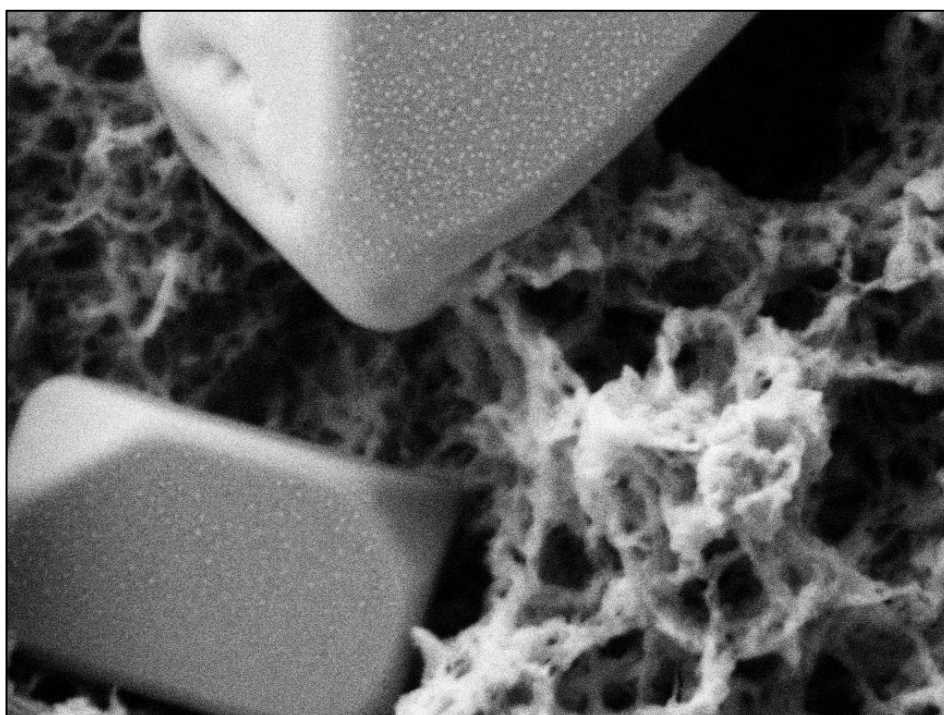


Figura 91.- Micrografia SEM capa de PEDOT i clorur de sodi.

B3. Tricapa sense nanobuits

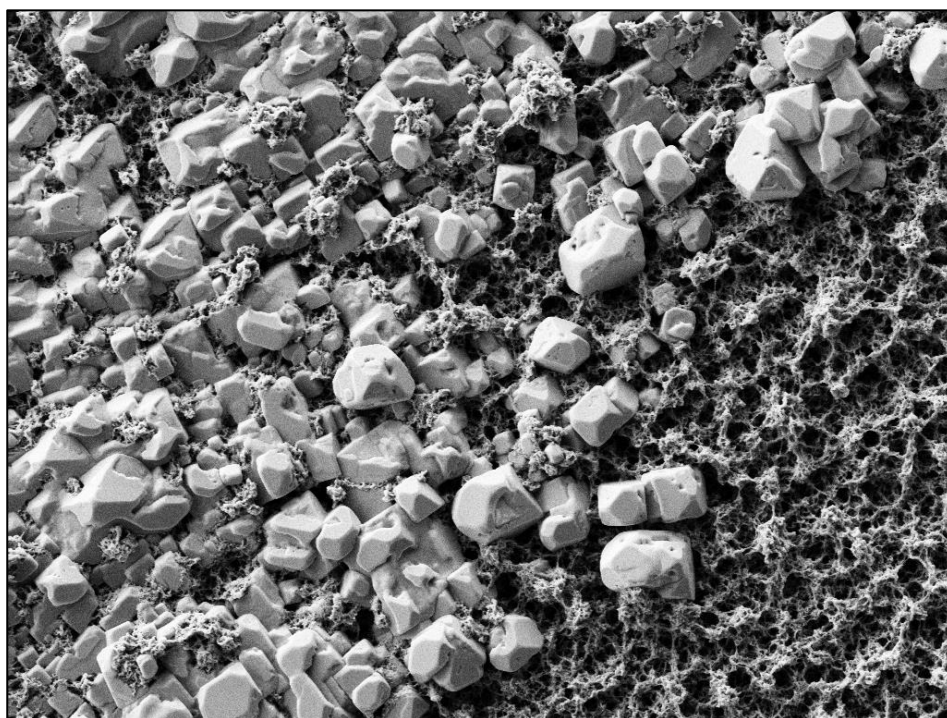


Figura 92.- Micrografia SEM tricapa sense nanobuits.

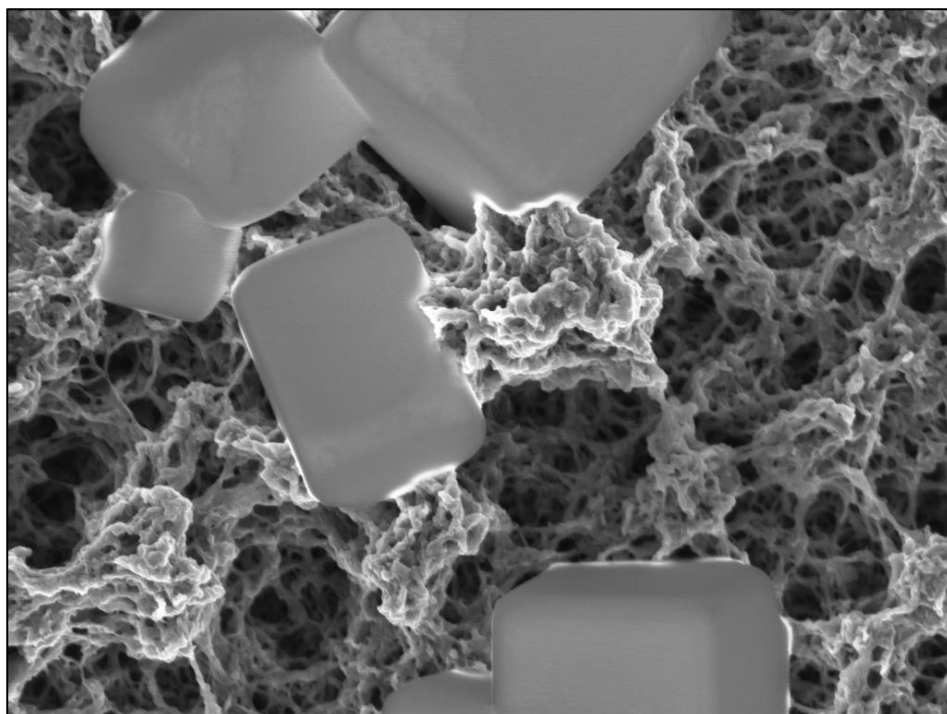


Figura 93.- Micrografia SEM tricapa sense nanobuits.

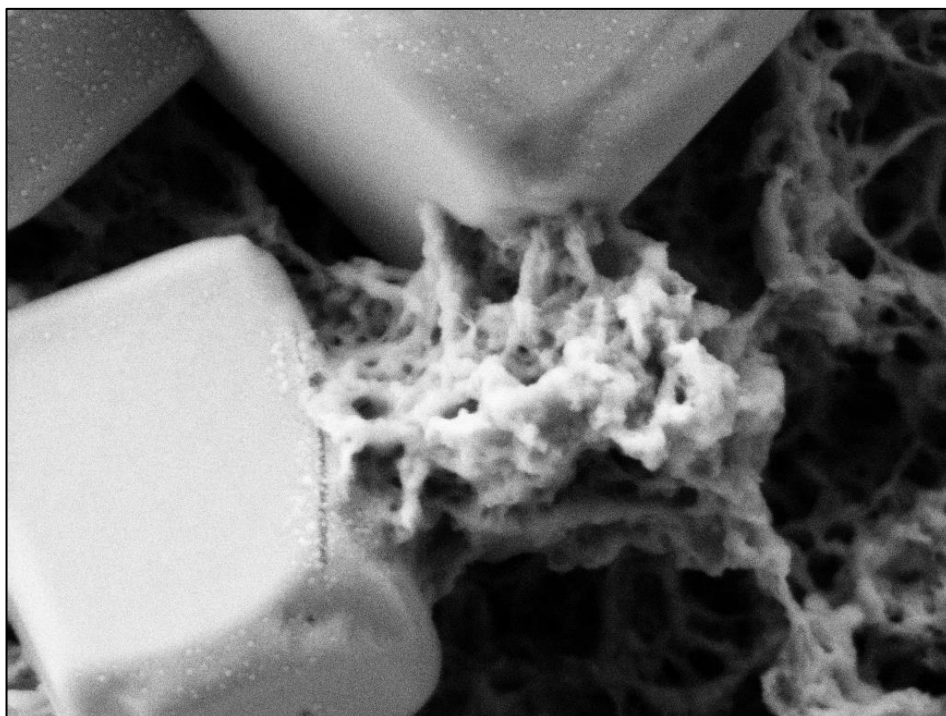


Figura 94.- Micrografia SEM tricapa sense nanobuits.

B4. Tricapa amb nanobuits

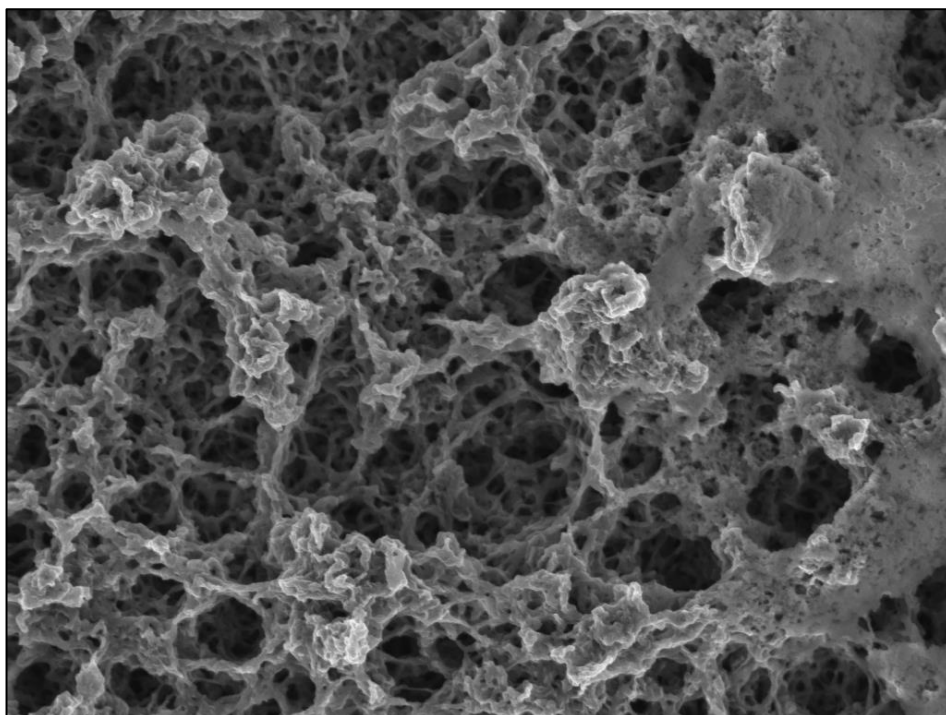


Figura 95.- Micrografia SEM tricapa amb nanobuits.

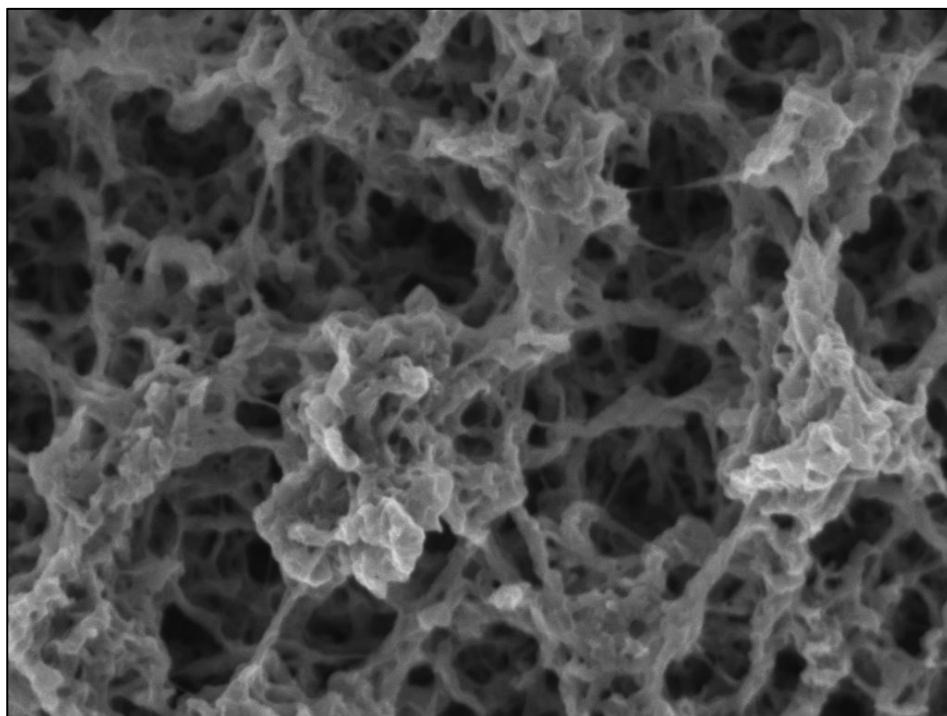


Figura 96.- Micrografia SEM tricapa amb nanobuits.

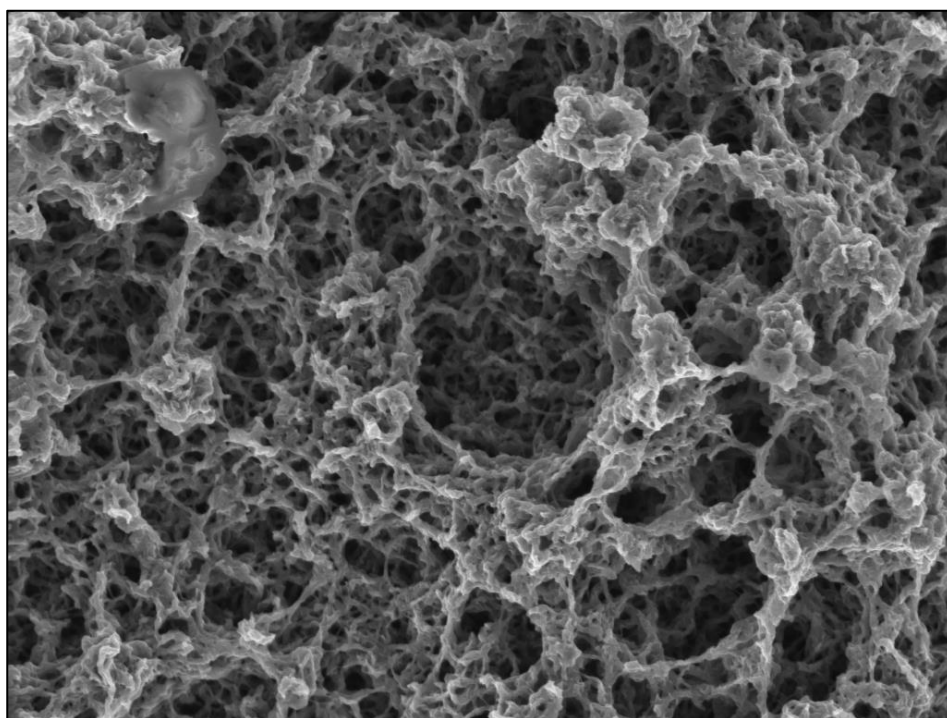


Figura 97.- Micrografia SEM tricapa amb nanobuits.